

Über die Wechselwirkung von Sulfosuccinaten mit gegerbtem Kollagen

- Ein Beitrag zu den Grundlagen der Lederfettung -

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von M. Sc. **Mariliz Gutterres Soares**

geboren am 03.08.1962 in Porto Alegre

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Horst Holldorf, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. Michael Stoll, Freiberg

Prof. Dr. -Ing. Frank Anders, Reichenbach

Tag der Verleihung: 02.03.2001

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie Freiberg gGmbH (FILK) in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Bergakademie Freiberg erstellt.

Herrn Professor Dr. Horst Holldorf danke ich für die Bereitschaft, diese Dissertation an der TU Bergakademie Freiberg zu betreuen, für die gewährte Unterstützung, für Anregungen sowie für die sorgfältige Durchsicht und das Korrekturlesen des Manuskriptes.

Herrn Professor Dr. Michael Stoll und Herrn Dr. Dieter Harzer danke ich für das entgegengebrachte Interesse und die freundliche Unterstützung, sowie für die gute Zusammenarbeit am FILK, die maßgeblich meine wissenschaftliche Tätigkeit beeinflusst hat.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hartwig Oertel für das Entstehen und die Förderung dieser Arbeit, für jederzeit fachliche Beratung, für die zahlreichen Anregungen und wichtigen Hinweise und nicht zuletzt für das gute Arbeitsklima im Labor.

Bei Herrn Professor Dr. Günter Reich möchte ich mich für die Ratschläge beim Anfertigen der Veröffentlichungen bedanken.

Herrn Dr. Heinrich Francke von der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co danke ich für die freundliche Bereitstellung der Muster von Sulfosuccinaten.

Frau Heidrun Berthold danke ich für die Freundschaft, Diskussionen und bereite Hilfe bei der Durchführung der Experimente im Labor ganz herzlich. Allen Mitarbeitern des FILKs, die auf vielfältige Weise Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben, ein herzliches Dankeschön. Besonders sei hier Frau Johanna Stephan für die freundliche Hilfe bei der Literaturrecherche und Frau Elisabeth Weißpflug für die ausführlichen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gedankt. Den Mitarbeitern der TU Bergakademie Freiberg, hier speziell Frau Maria Führer für die Korrektur des Manuskriptes, bin ich dankbar.

Meinen Kollegen, Frau Silvia H. Böse und Herr Elzvir A. Guerra, danke ich ganz herzlich für die vielen gemeinsamen Stunden und die erwiesene Freundschaft. Meinem „großen“ Freund, Herrn Dieter Lehmann, für die Bemühungen mein Dankeschön. Bei meinen Freunden möchte ich mich herzlich bedanken und allen sagen, dass ich die schöne Zeit in Freiberg stets in guter Erinnerung behalten werde.

Der Universidade Federal do Rio Grande do Sul danke ich für die Freistellung und damit zur Gelegenheit des Doktorgrades zu erwerben

Der CAPES - Koordinationsstelle für wissenschaftliche Aus- und Fortbildung des brasilianischen Erziehungsministeriums danke ich für das Promotionsstipendium.

„Aprendi que todo mundo quer viver no cimo da montanha, sem saber que a verdadeira
felicidade está na forma de subir a escarpa.“
(„*Ich habe gelernt, dass die ganze Menschheit auf dem Gipfel des Berges leben möchte,
ohne zu wissen, dass das wahre Glück im Bezwingen des Gebirges liegt.*“)
Gabriel Garcia Marquez

Für Sérgio, Konrad, Dieter und Katrin

Abstract

The interaction between sulfosuccinate (sodium salt) and chrome tanned collagen was investigated. Different surfactants (sulfosuccinates) were used as a model substance for the fatliquoring of leathers. Wet-blue and chrome hide powder were used as a collagen substrate.

Special attention was dedicate to the influence of the following parameters on the isolation of the collagen fibrils: number of carbons of the ethoxylated aliphatic chains of the sulfosuccinate, necessary quantity of sulfosuccinate and application conditions. Thereby, the C₁₄-ethoxylated sulfosuccinate showed the best results and is the most suitable lubricant agent among the tested model substances (demonstrated through scanning electron microscopy). The adsorbed fat in leather was quantitatively analysed.

The necessary applied amount of fat for producing leather softness was correlated to the calculated fat quantity for covering the collagen structural elements. The adsorption of fatliquoring agent through the collagen substrate by coulomb interactions (between the electrical charges) and the hydrophobic interactions (van-der-Waals forces) were proven, based on measurements of the critical micelle concentration of the sulfosuccinate solutions and on the modification of the isoelectric point of the collagen.

The results of this work are therefore a contribution to the theory of the collagen fatliquoring and to the optimisation of the leather lubrication process.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis ausgewählter Abkürzungen.....	X
1 Einleitung und Problemstellung.....	1
2 Bearbeitungsablauf.....	4
3 Grundlagen zur Problemstellung.....	6
3.1 Aufgaben der Gerbung und Fettung	6
3.2 Lederfettungsmittel.....	8
3.3 Emulsionen und Lickerfettung	10
3.4 Verfahren und Prozeßvariable der Lederfettung	13
3.5 Grenzflächenaktive Stoffe.....	16
3.6 Wichtige Eigenschaften von Tensiden in Lösungen.....	17
3.7 Anwendung von Tensiden bei der Lederherstellung	21
3.8 Lederhaut und Kollagen.....	22
4 Literaturübersicht zur Problemstellung.....	30
4.1 Einlagerung von Fettungsmitteln in die Kollagenstruktur	30
4.2 Zwei-Stufen-Mechanismus bei der Adsorption von Tensiden.....	34
4.3 Einfluß der Oberflächenspannung der Tensid-Lösung und deren cmc auf die Adsorption von Tensiden	37
4.4 Fixierung von Fettstoffen.....	39
4.5 Einfluß der Fettung auf die Ledereigenschaften.....	43
5 Versuchsdurchführung	49
5.1 Materialien.....	49
5.1.1 Sulfosuccinat (Sulfobernsteinsäureester).....	49
5.1.2 Gerbstoffe, Fettlicker und Hilfstoffe.....	54
5.1.3 Wet-blue-Leder.....	55
5.1.4 Hautpulver	55
5.2 Applikation von Fettungsmittel.....	57
5.2.1 Fettung von Wet-blue.....	57
5.2.2 Tablettentest	58
5.3 Bestimmungsmethoden und Geräte.....	59
6 Ergebnisse	70
6.1 Gerb- und Fettungsversuche.....	70

6.2	Auswahl der Fettungsmittel - Einfluß der Ethoxylierung	76
6.3	Fettung von Wet-Blue mit ethoxylierten Sulfosuccinaten	81
6.4	Fettung von Wet-Blue mit Kombinationen von Sulfosuccinaten und Licker....	83
6.5	Kombinierter Einsatz von C ₁₀ EO und C ₁₈ EO.....	85
6.6	Untersuchungen zur Fettaufnahme.....	86
6.6.1	Extraktion der Fettstoffe mit Lösungsmitteln.....	87
6.6.2	Bilanzierung der Fettaufnahmen aus der Massenbilanz für die Hautsubstanz.....	89
6.7	REM-Untersuchungen.....	90
6.8	Einfluß des Fettangebotes auf die Lederweichheit	97
6.9	Berechnung der Fettbedeckung der Strukturelemente des Kollagens.....	98
6.9.1	Dimension des Sulfosuccinatmoleküles.....	99
6.9.2	Totale Bedeckung.....	99
6.9.3	Partielle Bedeckung	102
6.9.4	Diskussion über die Fettablagerung.....	103
6.10	Kritische Mizellbildungskonzentration	104
6.11	Umwandlung des isoelektrischen Punktes des Kollagens.....	108
7	Schlußfolgerungen	112
8	Zusammenfassung	114
9	Literaturverzeichnis	118
	Abbildungsverzeichnis	128
	Tabellenverzeichnis	131

Verzeichnis ausgewählter Abkürzungen

BET-Methode	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller
c	Konzentration
cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
C-Zahl	Kohlenstoff-Zahl
C ₁₀ , C ₁₄ , C ₁₈	Kohlenstoff-Zahl der aliphatischen Kette in Sulfosuccinat
C ₁₀ EO, C ₁₂ EO, C ₁₆ EO	Kohlenstoff-Zahl der aliphatischen Kette, dazu ethoxyliert, in Sulfosuccinat
GT	Gesamt trockenrückstand
IEP	isoelektrischer Punkt
L	anionischer Fettlicker
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RG	Reingerbstoff
σ	Oberflächenspannung
HLB	hydrophile-lipophile Balance

1 Einleitung und Problemstellung

Das Kollagen der Lederhaut wird durch die Gerbung in Leder überführt. Die Gerbstoffe, vorzugsweise basische Chrom(III)-sulfate und pflanzliche Extrakte, prägen den Charakter des Leders. Die vom Einsatzgebiet abhängige Weichheit erhält das Leder durch die Fettung. Weichleder für die Polstermöbel-, Automobil-, Schuh- und Lederwarenindustrie enthalten über 10 % Fett.

Die Fettung erfolgt vorzugsweise mit wasserdispergierbaren Formulierungen aus natürlichen und synthetischen Fetten in rotierenden Edelstahltrommeln. Die anionischen Fette müssen durch das auf > 1 mm egalisierte Leder diffundieren und werden vorwiegend an den positiven Zentren des gegerbten Kollagens gebunden. In der Praxis wird der gewünschte Fettungseffekt an der Innenzone des Leders in weniger als einer Stunde mit einem empirischen Einsatz an Fettungsmittel erreicht. Die Außenschichten des Leders sind dann überfettet, was der Haftung der Deckfarbe abträglich und mit hohem Materialeinsatz und ökologischen Belastungen verbunden ist. Das ist umso mehr bedenklich, als durch Extraktion gefetteter Leder und durch Berechnungen belegt wurde, dass für den gewünschten Fettungseffekt deutlich geringere Fettmengen reichen sollten. Dazu kommt, dass die Leder durch die Überfettung, vermutlich durch die Abwanderung des Fettes in die Feinstruktur, verhärtet.

Wegen der offenen Fragen und der wissenschaftlichen, technischen und ökologischen Bedeutung dieses Problems bei der Lederfettung wird in dieser Arbeit, durch systematische Untersuchungen mit typischen Bestandteilen technischer Fettungsmittel einen Beitrag zur Lösung des Problems erbracht. Dabei wird nach einer Sichtung der Literatur die Wechselwirkung von gegerbtem Kollagen mit Sulfosuccinaten definierter Kettenlängen unter Berücksichtigung kolloidchemischer Aspekte mit bewährten und modernen Methoden untersucht.

Allgemein besteht eine Tendenz, dass einzelne Komponenten eines heterogenen Systems an der Phasengrenze spontan angereichert, d. h. adsorbiert werden. Die Zusammenhänge zwischen diesen zwei Phänomenen, der Adsorption und der Grenzflächenspannung, werden im Rahmen der Thermodynamik der Grenzflächen quantitativ formuliert. Die Adsorption wird hauptsächlich durch attraktive Kräfte

bewirkt. Neben einer physikalischen Anlagerung entstehen chemische Bindungen (Chemisorption) zwischen Molekülen der fluiden Phase und der Feststoffoberfläche. Insbesondere die grenzflächenaktiven Stoffe sind Substanzen, die an Phasengrenzen stark angereichert werden.

Kollagen verdankt, wie auch andere Proteine, seine Reaktivität dem Gehalt an funktionellen Gruppen in den Seitenketten der basischen, sauren und hydroxylgruppenhaltigen Aminosäuren. Auch die Peptidgruppen können als reaktive Gruppen aufgefaßt werden. Art und Anzahl dieser funktionellen Gruppen im Kollagen gestatten in vielen Fällen eine Voraussage über den stöchiometrisch möglichen Umsatz. Die Reaktionspartner können auf verschiedene Weise an das Kollagen gebunden werden [1]. Die echte Gerbung findet im Inneren der Fibrillen statt. Infolge der Gerbung sind die Fasern und Fibrillen versteift und in gewissem Maße isoliert. Die mehr oder weniger offenen Räume zwischen den Elementen der Kollagenstruktur in deren verschiedenem Aufbau sind potentielle Orte der Fettablagerung.

Für die Adsorption von Fettungsmittel auf gegerbtem Kollagen sind die Coulomb-Wechselwirkungen (zwischen elektrischen Ladungen) und die „hydrophoben“ Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) verantwortlich. Über die genaue Bedeutung beider Wechselwirkungen gibt es noch Unklarheiten. Es existieren in der Literatur kontroverse Auffassungen über die sterische Anordnung des Fettes auf dem Kollagen und wenige Informationen zu dem Beitrag jeder Bindungsart auf die gesamte adsorbierte Fettmenge.

An wet-blue-Leder und an chrom gegerbtem Hautpulver, verformt in Tabletten, wird der Einfluß des Einsatzes von Fettungsmitteln, hauptsächlich Sulfosuccinaten aus Fettalkoholen der Kettenlänge C_{10} , C_{14} und C_{18} , ethoxyliert, gebildet, auf die Fettaufnahme und die Ledereigenschaften untersucht. Kombinationen von Fettungsmitteln werden getestet. Die Fettmenge zur Bedeckung der Strukturelemente des Kollagens, die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) der Tensidlösungen und die Änderung des isoelektrische Punktes des Kollagens werden bestimmt. Die Beurteilung der Weichheit durch Messung der Biegesteifheit wird stets mit anderen Bestimmungen korreliert.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Sulfosuccinaten und gegerbtem Kollagen, Grundlagen für eine ökologische

Lederherstellung zu schaffen. Einen wichtigen Teil der Arbeit bilden Untersuchungen zum Einfluß der Kettenlänge und der Einsatzbedingungen der Sulfosuccinate unter Berücksichtigung ihrer kritischen Mizellbildungskonzentration auf die Weichheit des gegerbten Kollagens.

Die Weichheit stellt heute bei den verschiedenen Gebrauchslederarten ein wichtiges Qualitätskriterium dar. Das erforderliche Fettangebot zum Erzeugen der Weichheit des Leders ist einer der Schwerpunkte der Untersuchungen. Wie die fettenden Substanzen vom Kollagen aufgenommen werden, an welchen Strukturelementen in ihrem Feinaufbau die Fettungsmittel wirken, wie sich die fettenden Substanzen dort ablagern - nach partieller bzw. totaler Molekularbedeckung, nach sterischer Anordnung, nach Bindungsart am Kollagen - wird diskutiert.

Die Wechselwirkungen über elektrostatische- und van-der-Waals-Kräfte und die Rolle der potentiell ionischen (positiven) Ladungen des Kollagens und ihre Wechselwirkung mit dem anionischen Fettungsmittel werden analysiert.

2 Bearbeitungsablauf

Im Vorfeld der Untersuchungen wurde ein Studium der relevanten kolloid- und kollagenchemischen Literatur durchgeführt. Hier ging es insbesondere um Zusammenhänge zwischen der Art, dem Angebot und der Oberflächenspannung der Tenside, der Feinstruktur des Kollagens, vom Molekül über die Fibrille bis zur Faser, und der Weichheit gegerbten Kollagens.

Für diese Charakterisierung der Lösungen und der kollagenen Substrate wurden die Möglichkeiten der TU Bergakademie Freiberg und des FILK Freiberg genutzt. Die Bestimmung der isoelektrischen Punkte erfolgte am Institut für Polymerforschung Dresden e.V.. Die Modelldarstellung wurde im Arzneimittellwerk Dresden angefertigt. Die Sulfosuccinate stellte die Chemische Fabrik Zschimmer & Schwarz als Probenmuster bereit.

Am Beispiel von Modellschubstanzen der (anionischen) Fettungsmittel, Natrium-Salze der Sulfosuccinate, wurde in Fettungsversuchen die Wechselwirkung zwischen Fettungsmittel und gegerbtem Kollagen untersucht. Als Kollagenmaterialien standen Lederstücke (Wet-blue) und Hautpulver (Tablettentest) mit dazugehörigen verknüpfenden unterschiedlichen Verfahren der Probenvorbereitung und Prüfungsmethode zur Verfügung. Die Chromgerbung wurde in Vorversuchen definiert. Nach Auswahl der Sulfosuccinate in Abhängigkeit ihres Molekülaufbaus - Molekülgröße und Ethoxylierung - wurde die Fettung von Hautpulver mit Lösungen von Sulfosuccinaten der aliphatischen Kette mit 10, 14 und 18 C-Atomen, ethoxyliert und nicht ethoxyliert, durchgeführt.

Die Beurteilung des Leders im Hinblick auf Weichheit erfolgte durch Bewertung der Biegesteifheit. Die Fettmenge wurde nach zwei fraktionierten Lösungsmittlextraktionen, sowie durch Bestimmung der Hautsubstanz über Stickstoffgehalt erfasst. Wärmeleitfähigkeit, Wasseraufnahme nach Kubelka, Wassertropfenechteheit und Oberflächenenergie wurden charakterisiert. Referenzproben, ohne Fettung, wurden dabei hergestellt. Die Kombination der Sulfosuccinate mit einem anionischen Fettlicker wurde auch untersucht. Über die Beobachtung der gefetteten und ungefetteten

Lederproben und Tabletten mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Änderung der Struktur, die Fasertrennung und -isolierung beobachtet.

Die umfangreichsten Versuche waren die Fettung von Wet-blue mit Sulfosuccinat des C₁₄ ethoxylierten Kohlenwasserstoffes. Der erforderliche Fettgehalt (Einsatzmenge) für die Erzielung der Lederweichheit wurde bestimmt und in Korrelation zu berechneten Zahlen der erforderlichen Fettmengen zur Bedeckung der Strukturelemente des Kollagens dargestellt. Unter Annahme der Fettablagerung in paralleler und senkrechter Anordnung bei Herausbildung einer monomolekularen Bedeckung wurde mittels Computersimulation für die Dimension der Sulfosuccinate die Fettbedeckung berechnet. Mit Angaben zur Oberflächen-Funktionalität der Mikrofibrillen [2] aus einem simulierten Modell gelang es auch, auf die partielle Fettbedeckung über die polaren positiven Aminogruppen des Kollagens einzugehen.

Messungen der Oberflächenspannung der Tensidlösungen zeigten die Rolle der kritischen Mizellbildungskonzentration bei der Fettung. Im Zusammenhang mit den Messungen des isoelektrischen Punktes des Kollagens und den obigen Ergebnissen (Biegesteifheit und Fettablagerung) können Aussagen über die hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkung zwischen Fettungsmittel und gegerbtem Kollagen gemacht werden.

3 Grundlagen zur Problemstellung

3.1 Aufgaben der Gerbung und Fettung

Für den Lederherstellungsprozeß ist neben dem strukturellen Aufbau der chemische Aufbau der Haut von grundsätzlicher Bedeutung. Die vielseitigen Aufgaben der Haut als Hülle des lebenden Körpers bedingen einen ziemlich komplizierten Aufbau. Die für die Lederherstellung wichtige Schicht der Haut, die Lederhaut (Corium), ist aus einem zähen, geschmeidigen, dehnbaren und doch außergewöhnlich festen Geflecht feiner Eiweißfasern aufgebaut.

Tierische Haut besteht chemisch hauptsächlich aus Wasser, Mineralstoffen, Hautfett und Eiweißstoffen neben geringen Mengen an Pigmenten, Kohlehydraten usw. Die Anteile der einzelnen Komponenten unterscheiden sich nach Art der Lebewesen, Rasse, Alter, Geschlecht und Lebensbedingungen. Die Eiweißstoffe sind von großer Bedeutung sowohl für die Funktionen der Haut am lebenden Tier als auch für den Verlauf des Lederherstellungsprozesses. Leder entsteht aus modifiziertem Kollagen. Der Wassergehalt der frisch abgezogenen Haut liegt zwischen 60 und 70 %. Das hohe Wasseraufnahme- und Wasserhaltevermögen der Haut hängt mit ihren Aufgaben als Temperaturregler am Körper des lebenden Tieres zusammen. Das Wasser muß auch als Lösungsmittel in genügender Menge zur Verfügung stehen, weil sich der Stoffwechsel im Wesentlichen in Lösung abspielt.

Die Proteinfasern der natürlichen Haut können sich durch die Wassereinlagerung leicht gegeneinander verschieben, wodurch die Geschmeidigkeit und Elastizität der natürlichen Haut erklärt wird. Das im Corium vorhandenen Wasser befindet sich teils ungebunden in den Faserzwischenräumen und in der Faser selbst (Kapillarwasser, Interfibrillarwasser) und teils chemisch gebunden im Kollagen (Strukturwasser, Hydratwasser). Die Anordnung des Wassers in der Kollagenfeinstruktur erfolgt durch Einfachbindung der Wassermoleküle an die basischen und sauren Gruppen in den Seitenketten, daneben die Hydroxylgruppen und die nicht in Wasserstoffbrückenbindung vorliegenden Peptidgruppen [3, 4]. Das freie Wasser, vorwiegend in den Faserzwischenräumen der Haut, kann beim Trocknen in einem leicht reversiblen Vorgang entfernt werden. Bei Entfernung des fester gebundenen Hydratwassers, das vorwiegend die polaren Gruppen

an den Enden der Seitenketten der Polypeptidketten umhüllt, wird das Wiederaufweichen erheblich erschwert. Die positiven und negativen Pole rücken dichter zusammen und gleichzeitig findet eine gewisse Verkürzung der Fasern statt. Infolge der Entfernung des isolierenden Wassers verkleben die Fasern miteinander. Wenn eine starke Durchtrochnung der Haut stattfindet, erfolgt eine mehr oder weniger weitgehende Wasserabspaltung der Ionenbrücken unter Bildung von Peptidbindungen in den Seitenketten, so dass die Quellbarkeit irreversibel verloren geht und eine so übertrocknete Haut sich nur schwer wenn überhaupt, wieder erweichen lässt.

Bei der Lederherstellung geschieht nach der Vorbereitung der (konservierten) Haut in der Wasserwerkstatt die eigentliche Umwandlung von Hautkollagen in Leder durch die Gerbung, so dass statt Wasser in einem bestimmten Ausmaß Gerbstoff eingelagert und gebunden wird. Die verwendeten Gerbstoffe gehören den verschiedensten chemischen Stoffklassen an. Das wichtigste Gerbverfahren ist die Chromgerbung, gefolgt an zweiter Stelle von der phenolischen Gerbung mit Gerbstoffen pflanzlichen oder synthetischen Ursprungs.

Bei dem Gerbvorgang ist neben einer chemischen Umwandlung der Hautsubstanz durch den Gerbstoff die Änderung der physikalischen Eigenschaften des Hautfasergefüges ein wesentlicher Bestandteil des Lederbildungsprozesses. Lyophile Gruppen des Kollagens werden in lyophobe Gruppen umgewandelt. Die Schrumpfungstemperatur eines Gerbproduktes als Maß der hydrothermischen Stabilität ist wohl das meist benutzte Kriterium für eine Lederbildung.

Der Unterschied von getrockneter Rohhaut und trockenem Leder rührt von einem unterschiedlichen Grad der Faserisolierung her. Beim Entziehen der Feuchtigkeit verliert die Rohhaut ihre Weichheit und Beweglichkeit durch Zusammenkleben der Kollagenfasern. Die Haut nimmt harte Beschaffenheit an und wird knickempfindlich und hornartig durchscheinend. Die gegerbten Einzelfasern andererseits sind versteift und voneinander isoliert und innerhalb der Faserverflechtung gegeneinander verschiebbar. Bei der Lufttrocknung reicht die Oberflächenspannung nicht aus, sie einander so anzunähern und miteinander zu verkleben. Das Leder ist nicht transparent sondern porös, voluminös und hat einen ledrigen Griff [5, 6, 7]. Durch die Gerbung wird aber das Hautfasergefüge dehydratisiert, so dass die den Reibungswiderstand der einzelnen Fibrillen und Fasern

vermindernde Wassereinlagerung und die gegenseitige Verschiebbarkeit zwischen ihnen völlig fehlt.

Hauptaufgabe der Fettung ist es, die gewünschte Weichheit des Leders zu gewährleisten. Bei der Fettung werden durch das Einbringen von fettenden Substanzen in die Haut bzw. das Leder die Strukturelemente des Kollagens der Lederhaut umhüllt. Das hat faserisolierende, weichmachende und füllende Wirkung. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch mehr als von jedem anderen Zurichtprozess bestimmt. Infolge der Schmierwirkung wird die gegenseitige Reibung der einzelnen Fasern und Fibrillen verringert und damit dem Leder die Weichheit, Bielsamkeit und Griffigkeit verliehen. Die Sprödigkeit und Bruchneigung der gegerbten Lederfasern werden vermindert und die Reißfestigkeit und Dehnbarkeit erhöht. Ergebnisse sind weiterhin ein Einfluß auf die Wasserbenetzbarkeit und Wasserdichtigkeit sowie zusätzliche positive und negative Nebenwirkungen, welche die Qualität beeinflussen [8, 9, 10, 11].

3.2 Lederfettungsmittel

Die fettenden Substanzen werden prinzipiell in Anwesenheit einer Flotte über dem Leder eingesetzt. Die Fettung in wässrigem Medium wird gewöhnlich als Licker- oder Badfettung bezeichnet. Die hauptsächlich für Leder eingesetzten konfektionierten Fettungsmittel (Lickerfettungsmittel) sind emulgatorhaltige Öle, welche wasserlöslich, oder zumindest in Wasser emulgierbar sind.

Die emulgatorhaltigen Öle enthalten, neben der fettenden Substanz (Neutralöl und Emulgator), flüchtige Anteile (Wasser und Lösungsmittel), anorganische Salze (als technisch bedingte Verunreinigung), Konservierungsmittel und Geruchskorrigentien [12, 13]. Die fettende Substanz selbst besteht aus hydrophoben Anteilen und einer hydrophilen Komponente, wobei die letzte die Emulgierfähigkeit des Systems in Wasser gewährleistet. Nach der Panzer-Niebuer-Methode [14] lassen sich die emulgierenden und nicht emulgierenden Anteile von Lickerölen durch deren Ausschütteln in einem Gemisch von wässrigem Alkohol (50 %ig) und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel (Petroläther) in Schichten trennen. In der wässrig-alkoholischen Schicht wird der emulgierenden Anteile und in der

Ätherschicht das Neutralfett zusammen mit freien Fettsäuren und Unverseifbarem erfaßt.

Der hydrophile emulgierend wirkende Anteil wird entweder aus synthetischen anionischen, nichtionogenen und in speziellen Fällen auch kationischen Emulgatoren, einzeln oder kombiniert, aufgebaut, oder aus der chemischen Umwandlung (vor allen Sulfierung) nativer oder synthetischer Fettstoffe und Öle erhalten. Der vorwiegende Ladungscharakter bestimmt die Ionogenität des Fettungsmittels. Die Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung der Komponenten nach Art und Menge sind also sehr unterschiedlich. Der Emulgatoranteil der Fettstoffe liegt im allgemeinen zwischen 15 und 40 %. Die selbstemulgierenden tierischen und pflanzlichen Fettstoffe werden durch Sulfierung mit Chlorsulfonsäure oder mit Schwefeltrioxid hergestellt. Für die Produkte wird der gemeinsame Oberbegriff sulfierte Öle benutzt. Es wird allgemein nur so stark sulfiert, bis ausreichende Wasseremulgierbarkeit und Emulsionsstabilität erreicht ist. Der dabei entstehende sulfierte Anteil des Fettstoffgemisches ist der die Wasseremulgierbarkeit bewirkende Emulgatoranteil.

Der hydrophobe emulgierte Anteil kann in das Unverseifbare und die verseifbaren Fettsäuren und Glyceride unterteilt werden. Die Rohstoffbasis für den hydrophoben Anteil bilden Fettstoffe biologischen Ursprungs, wie Talg, Schweinefett, Klauenöl, Seetieröle, Fischöle, Rizinusöl, Rüböl und andere pflanzliche Öle als auch fettähnliche Körper nichtbiologischen Ursprungs, wie Paraffine, Mineralöl, Vaseline, Ceresine, Olefine, Alkylbenzole, Polyvinyläther, chlorierte und sulfochlorierte Kohlenwasserstoffe, synthetische Fettsäureester und Wachsester sowie synthetische Fettalkohole. Nach Plapper [15] liegt der Anteil der emulgierten, wasserunlöslichen Fettstoffe zwischen 60 und 85 %. In Abhängigkeit von ihrem chemischen Charakter können sie überhaupt nicht, teilweise oder auch vollständig vom Leder, Wasser und Lösungsmittel fest gebunden werden. Wenn man den emulgierten Anteil bewußt klein hält, z. B. stärker oder vollständig sulfiert oder zusätzlich Emulgatoren zusetzt, so erhält man wasserdispergierbare Fettungsmittel, deren Emulgatoranteil 60 % weit übersteigen kann. In speziellen Fällen können wasserdispergierbare Fettungsmittel vollständig aus einem tensidartigen Fettstoff bestehen, wobei sich jedes Molekül wenigstens mit einer ionischen Gruppe salzartig an die Lederfasersubstanz bindet.

Die mit Abstand wichtigste Gruppe von Fettungsmitteln ist die der anionischen. Sie umfasst sulfatierte, sulfitierte, sulfonierte und sulfochlorierte Öle sowie mit einer Vielzahl anionischer Emulgatoren zubereitete Mischungen. Anionische Emulgatoren sind Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Sulfobernsteinsäureester. Nichtionogene Emulgatoren sind Ethoxylierungsprodukte von Fettalkoholen, Fettsäuren, Ethanolaminen und Alkylphenolen. Die genannten Emulgatoren können als tensidartige Fettstoffe wirken, wenn die lipophilen Reste ausreichend lang sind.

3.3 Emulsionen und Lickerfettung

Als Emulsionen bezeichnet man disperse Systeme von miteinander unmischbaren Flüssigkeiten, in welchen die eine als feinverteilte Tröpfchen (dispergierte Phase) in der anderen kontinuierlichen Phase (Dispersionsmittel) vorliegt.

Die Größe dieser Tröpfchen schwankt je nach Emulsionstyp, so dass ihr Erscheinungsbild von milchig trüb bis klar reichen kann. Die meisten Emulsionen bestehen aus Wasser- und Öl- oder Fettphasen. Man unterscheidet zwei Emulsionstypen, nämlich Öl-in-Wasser (O/W) oder Wasser-in-Öl (W/O), je nach dem, ob Öl oder Wasser die dispergierte Substanz bildet. Die charakterisierten Systeme der O/W- und W/O-Emulsionen werden nach Stauff [16] auch als „technische Emulsionen“ bezeichnet, die zwar den kolloiden Emulsionen (Emulsionskolloiden, Emulsoiden) verwandt sind, sich aber von ihnen durch erheblich größere Partikeldimensionen ($\leq 1\mu$) unterscheiden. Ein einfaches, wenn auch grobes Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden ist ihr optisches Verhalten; kolloide Emulsionen sind auch in größerer Schichtdicke durchsichtig, technische Emulsionen nicht.

Das Prinzip der Herstellung von Makroemulsionen, also die Dispergierung einer Flüssigkeit in der anderen, beruht auf der Schaffung neuer Grenzflächen durch Schütteln, Rühren, Schlagen, turbulentes Vermischen, durch die Wirkung von Scherkräften oder durch Ultraschallbehandlung. Je kleiner also die Grenzflächenspannung der zu emulgierenden Flüssigkeit ist, um so leichter ist auch die Emulsionsbildung. Die Herstellung von Emulsionen ist folglich immer mit Energieaufwand verbunden, da neue Grenzflächen durch Emulgierung der zweiten Flüssigkeit geschaffen werden müssen. Das Zerlegen eines Stoffes in kleinere Teilchen erfordert Arbeit. Diese ist gleich

$W = \gamma_{AB}F$, worin γ_{AB} die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten und F die Oberfläche der Teilchen bedeutet [17].

Mit der wachsenden Grenzfläche und der wachsenden Grenzflächenspannung steigt der Energieinhalt des Systems an, wodurch die thermodynamische Stabilität des Systems abnimmt. Dies führt in der Regel mehr oder weniger rasch zu einer Deemulgierung (Destabilisierung) des Systems. Die Destabilisierung der Emulsion in den Entmischungszustand besteht in der Koaleszenz der Tröpfchen. In dem Vorgang nähern sich zwei Tröpfchen soweit, bis sich ihre Grenzflächen deformieren. Schließlich tritt eine Vereinigung durch Koaleszenz ein. Das System der emulgierten Tröpfchen wird wieder zu einer einheitlichen Phase vereint, also der Ausgangszustand vor der Emulsionsbildung wird wieder hergestellt.

Mit Hilfe grenzflächenaktiver Substanzen, den Emulgatoren, werden beständige Emulsionen hergestellt. Eine geschützte Emulsion ist ein Dreikomponentensystem, bestehend aus Wasser, Kohlenwasserstoff (Öl) und Tensid (Emulgator).

Die Stabilität von Emulsionen und auch von wässrigen Dispersionen lässt sich durch Modifizierung der Grenzphase des Tröpfchens oder des Teilchens mit den Tensiden verändern. Das Tensid bildet an der Tröpfchenoberfläche eine Adsorptionsschicht. Auf diese Weise wird die Wechselwirkung zwischen den Wasser- bzw. Öltröpfchen verändert und die Koaleszenz verhindert. Die Orientierung der stabilisierenden Tensidmoleküle an einem Öltröpfchen ist derart, dass die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste des Tensides in das Innere des Tröpfchens orientiert sind. Entsprechend schützen dann die hydrophilen Kopfgruppen vor der Koaleszenz. Diese Schutzwirkung beruht bei geladenen Kopfgruppen auf der elektrischen Abstoßung der Oberflächenbereiche zweier Öltröpfchen. Umgekehrt ist die Orientierung der Tensidmoleküle an Wassertröpfchen. Die hydrophilen Kopfgruppen werden in den Wassertröpfchen verankert und die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste nach außen orientiert.

Die Zerstörung - „Brechen von Emulsionen“ - ist technisch ebenso bedeutend wie die Bildung. Es existiert jedoch eine Vielfalt von Parametern, die die Stabilität von Emulsionen beeinflussen und die auch heute nicht bis ins Letzte geklärt sind. Bekannt ist, dass Emulsionen durch physikalische Einwirkungen wie Viskositätserniedrigung, elektrische Felder oder Zentrifugalbeschleunigung sowie durch physikochemische

Einflüsse wie z. B. Zusätze von Elektrolyten, die den Emulgator ausfällen oder anderweitig in seiner Wirkungsweise beeinträchtigen, zerstört werden können. Auch eine zu große Oberfläche der diskontinuierlichen Phase kann sich nachteilig auswirken: Bei zu kleinen Tröpfchendurchmessern wird die Brownsche Molekularbewegung wirksam, führt zu Kollisionen und damit zu kritischer Teilchenvergrößerung.

Die Teilchengröße ist von grundlegendem Einfluß auf die Stabilität von Emulsionen. Die Teilchengrößen liegen bei den gewöhnlichen Makroemulsionen zwischen etwa 1 mm und 500 nm. Bei den kolloiddispersen Systemen, darunter den Mizellkolloiden und den feinen Mikroemulsionen (Mehrkomponentensysteme vom Typ Wasser/Öl/Tensid/Cotensid), liegen die Teilchengrößen ungefähr zwischen 1 nm und 500 nm [18].

De Simone u. a. [19] unterscheiden die Emulsionen in drei Typen: Grobe (Partikel $> 1 \mu$); Kolloide (Partikel zwischen 1μ und 1μ) und molekulare Dispersionen (Partikel $< 1 \mu$) und ergänzen, dass bei der Fettung von Leder (Badfettung) die groben Dispersionen gewöhnlich verwendet werden, bei denen die meistens der Partikeln im Intervall zwischen 1 und 5μ liegen. Je geringer die Partikeldimensionen in Emulsionen werden, desto höher wird die Oberfläche per Volumeneinheit, womit Reaktionen und chemische Kombinationen erleichtert werden. Um ein besseres Eindringen des Fettes ins Leder zu erreichen, ist die Behandlung der groben Emulsionen in einem Homogenisator zur Verkleinerung der Partikeldimensionen vorteilhaft.

Je nachdem wie groß der Emulgatoranteil ist und wie die einzelnen Fettungsmittelkomponenten aufeinander abgestimmt sind, kann man feinteilige und grobteilige Ölemulsionen erhalten. Man erzielt damit im ersten Fall eine gute Durchfettung des Leders und im zweiten Fall eine starke Oberflächenfettung, da die Öltröpfchen an der Lederoberfläche gewissermaßen abfiltriert werden.

Der Fettungsvorgang mit den üblichen geschützten Emulsionen vom Öl-Wasser-Typ ist folgendermaßen vorstellbar: Zur Verteilung des Fetts werden die Fetttropfchen mit ausreichenden Mengen Emulgator in monomolekularer Schicht umgeben und durch ihre ins Wasser ragenden hydrophilen Gruppen wird die Koaleszenz der Öltröpfchen verhindert. Das Brechen der Emulsion soll im Lederinneren erfolgen. An geeigneten Lederstellen entgegengesetzter Ladung werden dann die Emulgatormoleküle gebunden. Das schon weitgehend von Emulgatormolekülen entblöbte Fetttropfchen verliert noch

weitere hydrophile Gruppen, ist im Wasser nicht mehr stabil und schlägt sich auf dem Leder nieder.

Je nach der Verwendung anionischer oder kationischer Emulgatoren tragen die Fetttröpfchen in einer Emulsion eine negative oder eine positive elektrische Ladung. Die anionischen Emulgatoren werden von Chromleder bei niedrigen pH-Werten fast quantitativ gebunden, die kationischen umgekehrt bei hohen pH-Werten. Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes des Kollagens, werden die anionischen, bei pH-Werten oberhalb, die kationischen Emulgatoren gebunden.

Wenn nun der Emulgator von der Lederfaser gebunden wird, wird die Emulsion entladen und die Fetttröpfchen der Lickeremulsion ballen sich zusammen. Wenn andererseits die pH-Werte so liegen, dass keine Bindung an das Leder eintreten kann, dringt der Fettlicker, vorausgesetzt dass die Emulsion genügend feinteilig ist, ungestört durch das Leder hindurch. Es wird eine gleichmäßige Fetтанreicherung im Leder erreicht, die Flotte wird aber schlecht ausgezehrt.

3.4 Verfahren und Prozeßvariable der Lederfettung

Die Fettung von Leder, eigentlich Hauptfettung, gehört zu den Naßzurichtungsoperationen und erfolgt beim Chromleder nach der Neutralisation, gewöhnlich nach Ablauf der Nachgerbung und der Färbung. Überschneidungen und Aufteilung in mehrere Zugaben sind dabei durchaus möglich. Außer dieser Hauptfettung existieren jedoch zur Erzielung besonderer Effekte Anwendungen, bei denen Licker zusätzlich in andere Stufen der Fabrikation zur sogenannten Vor- oder Nachfettung eingeführt wird.

Zur Durchführung der Lickerfettung verwendet man die üblichen Gefäße wie auch für die Gerbung und Naßzurichtung. Insbesondere sind dies klassische Fässer aus Holz, Kunststoff oder Metall.

Die Art und Intensität der Bindung des Fettes an das Leder hängen vom Aufbau des Fettungsmittels, von der Vorgeschichte des Leders wie z. B. der Gerbung, von Form und Zeitpunkt seiner Anwendung und nicht zuletzt von steuerbaren Vorgängen während des Fettungsprozesses ab. Inwieweit eine praktisch vollständige Fettaufnahme möglich ist, wird mitbestimmt durch den Aufbau des Fettungsmittels und kann nur zum Teil

über die Produktauswahl berücksichtigt werden. Die Bestimmung der Fettaufnahme erfolgt am einfachsten als Differenz zwischen angebotenen Reinfett und dem davon in der Flotte verbleibenden Restfetten.

Eine Reihe von Prozeßvariablen sind mitbestimmend für das Gesamtergebnis der Fettung und darüber hinaus für die Eigenschaften des Fertigladers. Zu diesen Variablen gehören Einsatzmenge, Flottenlänge, Zeit, Temperatur und pH-Wert der Lickerflotte und des Leders.

Heidemann und Erdmann [20] zitieren eine Reihe von Maßnahmen in der Technologie der Lederherstellung, die ergriffen werden können, um ein besonders weiches Leder herzustellen. Das geht vom ausreichenden, intensiven Äscheraufschluß über eine gute Entkalkung, von einer Durchpickelung, einer genügenden Chromgerbung mit einem reichlichen Gerbstoffangebot, mit einer sehr guten Durchneutralisation bis zur Verwendung spezieller, weichmachender Nachgerbstoffe, und schließlich ist es bei den Methoden des Trocknens wichtig, möglichst ohne große Spannung zu trocknen. Ein ganz wichtiger Faktor ist der Einsatz von Fett in der Chromgerbung oder sogar im Pickel. Die Veränderung der Weichheit, wenn man das Fettangebot über die Schritte Entkalkung, Pickel, Gerbung und Hauptfettung mit insgesamt 8 % Fettangebot verteilt, wurde von den Autoren subjektiv beurteilt. Optimale Ergebnisse brachten Versuche, in denen 6 % Fett in der Hauptfettung und 2 % in der Gerbung eingesetzt wurden.

Die Einsatzmenge (Fettangebot) wird unter den jeweiligen betriebsspezifischen Bedingungen auf die herzustellende Lederart optimal abgestimmt. Bei üblicher Arbeitsweise, normalem Flottenauszug usw., bedeutet das ein Reinfett-Angebot zwischen den Extremen von ca. 4 % für Skivers und ca. 16 % für Handschuhleder (bezogen auf Trockengewicht) [21]. Bei gleichem Angebot bedeutet eine Verringerung der Flottenlänge eine Erhöhung der Fettkonzentration in der Flotte und umgekehrt. Gewöhnlich gehen mit einer Verkürzung des Flottenverhältnisses besserer und beschleunigter Badauszug einher sowie geringere Abwasserbelastung und reduzierter Chemikalienverbrauch. Bei der Lederfettung liegen die üblichen Flottenlängen im Bereich von 200 bis 500 %. Der Zeitbedarf für die Lickerfettung liegt gewöhnlich zwischen 20 Minuten und 2 Stunden.

Nach Untersuchungen von Pore [22] über viele Faktoren bei der Kontrolle der Fettung, sind optimale Bedingungen, insbesondere hinsichtlich Dosierung und Temperatur des Wassers und anderer Zusätze einzuhalten. Die vorbereiteten Licker- bzw. Fettansätze sollen stets nach der gleichen und möglichst kurzen Zeit sowie mit gleicher Temperatur in das Fettungsbad bzw. Faß gebracht werden, dabei dürfen die Temperaturen von Ansatz und Bad nicht um mehr als 3 °C differieren.

Unterschiedliche Parameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Auszehrung der entsprechenden Fettungsflotten wurden von Kaußen, Lohmann und Kilian [23] im Rahmen der Erarbeitung einer Technologie für weiche Leder, ausgehend von chromgegerbtem Material untersucht. Mit repräsentativen Fettungsmitteln, Fischölsulfat, Licker auf Basis Klauenölsulfonat/Komplexaktive Substanzen und Fischölsulfat, wird gezeigt, dass unter sonst gleichen Bedingungen bei 60 °C grundsätzlich eine bessere Badauszehrung als bei 40 °C vorliegt. Die kürzere Flotte (100 %) ergibt höhere Auszehrung als die lange (200 %) mit Fischölsulfat. Das Absäuren von pH 3,5 erweist sich als günstiger als das auf 4 mit dem Licker des Klauenölsulfonates.

Die Bedeutung des pH-Wertes des Leders bzw. der Flotte erklärte Hollstein [24]: Zum einen werden mit steigendem pH-Wert kationische Ladungszentren des Chromleders durch die OH⁻ Ionen neutralisiert. Dadurch verringert sich die Ladungsdifferenz zu den negativ geladenen Tröpfchen emulgierter anionischer Licker. Diese werden nicht so leicht in den äußeren Schichten des Leders abgefangen und können daher tiefer eindringen. Das bedeutet eine verstärkte Innenfettung. Umgekehrt nimmt mit sinkendem pH-Wert die Außenfettung mit anionischen Lickern zu. Bei kationischen Lickern ist diese Tendenz gegenläufig, wobei sie gewöhnlich weniger stark auf Änderungen des pH-Wertes in Chromledern reagieren und generell schlechter aufgenommen werden. Entgegengesetzte Zusammenhänge bestehen bei der Fettung vegetabil-synthetisch gegerbter Leder mit anionischer Ladung. Der zweite Aspekt betrifft das Absäuern der Flotte am Ende der Fettung. Dadurch kann bei klassischen sulfatierten und anderen säureinstabilen Ölen ein verbesserter Badauszug erzielt werden. Die stark verdünnten Emulsionen werden instabil und brechen, das restliche noch in der Flotte vorhandenem Fett scheidet sich auf dem Leder oberflächlich ab.

3.5 Grenzflächenaktive Stoffe

Unter grenzflächenaktiven Stoffen (Tenside) versteht man Verbindungen, die an Phasengrenzen stark angereichert werden und in der Lage sind, in Lösungen Aggregate, sogenannte Mizellen, zu bilden. Der generelle Aufbau der Tenside ist also typisch amphiphil, das heißt ihre Moleküle bestehen aus einer lyophoben Gruppe (Schwanz) und einer lyophilen Gruppe (Kopf). Die lyophilen Gruppen sind solche, die mit dem Lösungsmittel in starke Wechselwirkung treten, lyophobe Gruppen solche, deren Wechselwirkungen untereinander stärker sind als die mit dem Lösungsmittel. In wässrigen Systemen bezeichnet man die lyophilen Gruppen als hydrophil (wasserfreundlich), die lyophoben als hydrophob (wasserfeindlich). Die beiden wichtigen Eigenschaften der Tenside, nämlich Adsorption und Aggregation, werden durch ihren Aufbau bedingt. Nach Brezensinski und Mögel [25] können dank der starken Wechselwirkung der hydrophilen Gruppe mit den Wassermoleküle die hydrophoben Reste in Lösung gehalten werden. Die energetisch ungünstige Kontaktzone zwischen dem hydrophoben Molekülanteil und dem Wasser muß dabei so klein wie möglich sein. Die hydrophilen Gruppen sind dem Wasser zugekehrt und der apolare Rest der weniger polaren Phase, die sowohl eine Gasphase als auch eine unpolare Flüssigkeit sein kann.

Als hydrophobe Teile kommen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- sowie fluorierte Kohlenwasserstoffreste in Frage. Der hydrophile Teil muß eine genügend starke Wechselwirkung zum Wasser besitzen, wie das bei ionogenen Gruppen der Fall ist. Auch nichtionische Gruppen (z. B. Äthergruppen) können den hydrophilen Teil bilden; dann werden aber meistens mehrere polare Gruppen pro Molekül benötigt. Als grenzflächenaktive Ionen kommen Carbonyl-, Sulfat-, Sulfonat- und Phosphat-Anionen sowie verschiedene substituierte Ammonium- und Phosphonium-Kationen in Betracht. Unter den nichtionogenen Tensiden sind die Polyäther am gebräuchlichsten [26].

Die Klassifizierung von Tenside geschieht in der Regel nach der Ladung der Kopfgruppe, da diese ganz wesentlich ihre Eigenschaften, unter anderem auch ihre Grenzflächenaktivität bestimmt. Nach Dörfler [27] erfolgt die Klassifizierung entsprechend Tabelle 3.1. Die anionaktiven Tenside bestehen aus einem hydrophoben Rest meist langkettiger Kohlenwasserstoffe und einem negativ geladenen hydrophilen Rest. Die kationaktiven Tenside tragen neben dem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe. Die amphoteren Tenside haben in der Kopfgruppe sowohl eine

negative als auch eine positive Ladung, die sich kompensieren. Die Kopfgruppe der nichtionischen Tenside trägt keine Ladungen, sondern besitzt ein starkes Dipolmoment und ist in wässriger Lösung ebenfalls stark hydratisiert.

Tabelle 3.1: Klassifizierung der Tenside auf der Grundlage der Ladungsstruktur ihrer Kopfgruppe [27]

R_1 = langkettige Alkylgruppe; R = kurzkettige Alkylgruppe

Tensidtyp	Beispiel
Aniontenside	$R_1 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Kationtenside	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}_1 - \text{N}^+ - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array} \right] \text{X}^-$ <p style="text-align: right;">X: Halogenid</p>
Niotenside	$R_1 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Amphotenside	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}_1 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$

3.6 Wichtige Eigenschaften von Tensiden in Lösungen

Die amphiphilen Moleküle, Tenside, sind bestrebt, ihre hydrophoben Grenzflächen zu verkleinern. Die Tenside liegen in verdünnten Lösungen als Einzelmoleküle vor. Hierdurch tritt eine Neigung zur Aggregation ein, wobei die freie Energie des hydrophilen Teiles im Molekül zunimmt, die des hydrophoben dagegen ab. Erhöht man die Tensidkonzentration, so bilden sich von einer bestimmten Konzentration an Assoziate, sogenannte Mizellen. Die Konzentration, bei der sich aufgrund der Aggregatbildung die physikalischen Eigenschaften ändern, wird als kritische Konzentration der Mizellbildung bezeichnet (engl. critical micelle concentration). In den Mizellen nimmt die freie Energie des Gesamtmoleküls wegen der Verminderung des Flächeninhaltes zwischen dem hydrophoben Teil und Wasser ab [28]. Die beständigsten Mizellen bilden sich unter Bedingungen, unter welchen die freie Energie des Systems ein Minimum besitzt. Der Abnahme der freien Energie steht zahlenmäßig eine geringere Zunahme der potentiellen Energie der Ionen in der Mizelle gegenüber.

Oberhalb der cmc ist das Aggregat die thermodynamisch stabile Form, die im Gleichgewicht mit Einzelmolekülen steht. Beim Verdünnen zerfallen die Mizellen wieder.

Dieser Vorgang lässt sich in beiden Richtungen beliebig oft wiederholen. Assoziationskolloide sind demnach Substanzen, die in einem flüssigen Medium freiwillig, d. h. unter Abnahme der freien Energie, mit ihren eigenen Einzelmolekülen im Gleichgewicht befindliche Assoziate bilden [27].

Die Mizellform (Kugeln, Stäbchen, Scheibchen) wird von der chemischen Struktur des Tensids, der Konzentration und anderen äußeren Parametern bestimmt. Brezesinski und Mögel [29] erklären, dass bei höheren Konzentrationen lyotrope flüssig-kristalline Phasen entstehen. In Wasser schwer lösliche Tenside sind nach der Hydratation der Kopfgruppen in der Lage, bimolekulare Schichten auszubilden. Diese Bilayer können zu ausgedehnten Schichtsystemen aggregieren. Dabei sind die einzelnen Bilschichten durch Wasserschichten voneinander getrennt und periodisch angeordnet. Die hydrophoben Molekülteile füllen den Innenraum der Mizelle vollständig aus. Die hydrophilen Gruppen bilden die Mizelloberfläche, so dass einerseits der hydrophobe Innenraum gegenüber dem polaren Lösungsmittel abgeschirmt ist und andererseits die Aggregate in Lösung gehalten werden. Unterhalb der cmc liegen in den meisten Systemen die Tensidmoleküle monomer vor, nur in wenigen Fällen konnte eine merkliche Aggregation zu Di- oder Trimeren beobachtet werden. Oberhalb der cmc stehen die monomeren Tensidmoleküle mit den Mizellen im Gleichgewicht.

Bei der Einteilung kolloider Systeme setzte sich die Klassifizierung in Dispersionskolloide, Molekülkolloide und Assoziationskolloide durch [30]. Diese Einteilung ist im wesentlichen auf thermodynamische und strukturelle Überlegungen zurückzuführen. Die Assoziationskolloide (Mizellkolloide) sind thermodynamisch stabile, hydrophile Systeme. Durch spontan und reversibel verlaufende Zusammenlagerung (Aggregation) von Tensideinzelmolekülen zu „Assoziaten“ (Aggregaten) in polaren oder apolaren Dispersionsmedien entstehen die Mizellen mit kolloiden Dimensionen. Auf die Gestalt und Größe der Mizellen sowie Dispersität und Assoziationszahl nehmen eine Reihe verschiedener Faktoren Einfluß, wie chemischer Aufbau der Tenside (Kopfgruppe, unpolare Reste), Ladungszustand der Tenside, Polarität des Dispersionsmittels, Tensidkonzentration, Elektrolytgehalt und Temperatur. Insbesondere die dielektrischen Relaxationsuntersuchungen ergaben, dass die Mizellbildung ein dynamischer und stufenweiser Prozeß ist.

Wenn man verschiedene physikalische Eigenschaften wässriger Tensidlösungen als Funktion der Konzentration aufträgt, erhält man Kurven, die bei einer bestimmten Konzentration Knickpunkte aufweisen. Diese Konzentration ist von der Art des Tensids abhängig, aber nicht von den betrachteten Eigenschaften. Aus der auffälligen Diskontinuität in der Konzentrationsabhängigkeit so verschiedenartiger Eigenschaften, wie z. B. osmotischer Druck, Äquivalentleitfähigkeit, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Dichte, spezifische Viskosität, bei derselben Konzentration ist zu schließen, dass eine plötzliche Änderung des Lösungszustandes eintritt. Die in den Knickpunkten der Kurven zum Ausdruck kommende Grenzkonzentration, von der an solche Mizellen gebildet werden, bestimmt die cmc. Eine einfache schematische Darstellung der Modifizierung der Eigenschaften der Tensidlösungen am Beispiel der berflächenspannung gibt Abb. 3.1.

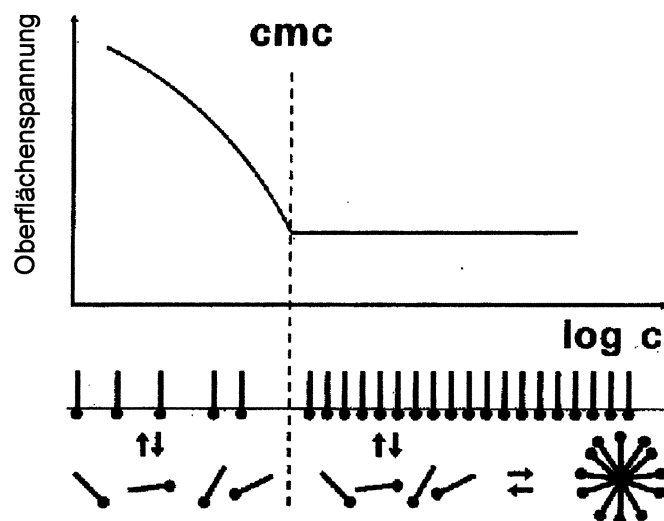


Abbildung 3.1: Oberflächenspannung von Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration [31]

Die Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration erfordert physikalische Eigenschaften der Tensidlösungen, die als Funktion der Konzentration beim Auftreten von Mizellen in der Lösung Veränderungen ergeben [32, 33, 34, 35]. Aus praktischen Gründen werden die Äquivalentleitfähigkeit und die Messung der Oberflächenspannung von Tensidlösungen am häufigsten verwendet [36].

Für den Vorgang der Ausscheidung der unpolaren Reste in Adsorptionsschichten oder in Mizellen hat man die Bezeichnung „hydrophobe Wechselwirkung“ eingeführt. Würde man den Begriff wörtlich nehmen, so ist die Wechselwirkung der hydrophoben

Reste untereinander für diese Erscheinungen verantwortlich. Man versteht aber darunter tatsächlich die Ausscheidung unpolarer Moleküle aus der wässrigen Phase aufgrund der zu geringen Wechselwirkung zwischen Wasser und unpolarem Rest.

Die Hydrophilität (Hydrophobität) eines Tensides ergibt sich aus dem Verhältnis seines hydrophilen und hydrophoben Anteils. Griffin hat die Bezeichnung hydrophile-lipophile balance (HLB) (hydrophil-lipophiles Verhältnis im Molekül) eingeführt. Das hydrophil-lipophile Verhältnis ist charakteristisch für die maßgebenden Eigenschaften eines Tensides. Der Wert kennzeichnet die Wirksamkeit bzw. Einsatzbereiche eines Tensides. Damit will Griffin ausdrücken, dass in einem Tensidmolekül "Gleichgewicht" (Bilanz) zwischen hydrophilen und lipophilen (hydrophoben) Molekülanteilen besteht. Es liegt nun nahe, zur Beschreibung der Grundeigenschaften der Tenside die Gesamtmolmasse M des Tensidmoleküles in den Anteil der lipophilen (M_l) und den der hydrophilen Gruppe (M_h) aufzugliedern. In Form einer einfachen Gleichung geschrieben resultiert dann: $M = M_h + M_l$ und daraus wird $HLB = 20 (1 - M_l/M)$ in Form einer willkürlichen Bewertungsskala mit den Werten von 0 bis 20. Aus der Bewertungsskala der HLB-Werte geht hervor, dass für $HLB = 0 - 9$ ein Tensid vorliegt, das überwiegend in Öl (Kohlenwasserstoffe) löslich ist. Bei $HLB = 11 - 20$ ist ein Tensid vorwiegend in Wasser löslich. $HLB = 10$ bedeutet gleiche Löslichkeit in Öl und in Wasser. Im Sinne einer Richtgröße sind grobe Abschätzungen über die Anwendungsbereiche der Tenside möglich [37, 38].

Man ordnet den Emulgatoren eine HLB-Zahl zu, welche durch vergleichende Versuche oder rechnerisch ermittelt wird. Je mehr das hydrophil-lipophile Verhältnis im Molekül in Richtung Hydrophilität verschoben ist, umso höher liegt die HLB-Zahl. Dieses Verhältnis bestimmt auch den Typ der zu bildenden Emulsion. So wird man im allgemeinen zur Bereitung einer Emulsion vom Typ W/O einen Emulgator mit einer HLB-Zahl 4-6 wählen, handelt es sich um die Herstellung einer Emulsion vom Typ O/W, so kommt ein Emulgator mit einer HLB-Zahl 8-18 in Frage. Bei Netzmitteln liegt diese Zahl zwischen 7-9, bei Waschmitteln zwischen 13-15, und bei Solubilisierungsmitteln zwischen 10-18 [39].

3.7 Anwendung von Tensiden bei der Lederherstellung

Die Tenside spielen hauptsächlich bei der Fettung, Entfettung und auch Hydrophobierung des Leders eine entscheidende Rolle. 1992 verbrauchte die Leder- und Rauchwarenindustrie weltweit 55.000 t Tenside. Die grenzflächenaktiven Substanzen kommen meistens in sehr verdünnten Lösungen zum Einsatz, so dass das tatsächliche Produkt- oder Verfahrensvolumen im Anwendungsfall viel größer ist [40]. Für verschiedene Prozesse der Wasserwerkstatt, Gerbung, Naßzurichtung und Zurichtung ist der Einsatz von Tensiden vorgeschlagen worden.

Die Tenside können als Emulgatoren, Netzmittel, Waschmittel, Antischaummittel und Dispergiermittel wirken. Jede dieser Funktionen ist von ihrem speziellen chemischen Molekülaufbau abhängig, um den optimalen Effekt bei der speziellen Anwendung zu bewirken. Ein typisches Netzmittel mit optimaler Netzfähigkeit kann auch, z. B. waschen, wird aber kein optimales Waschmittel; es kann auch emulgieren, wird aber nie optimal in dieser Richtung wirken. Mit zunehmender Kettenlänge des hydrophoben Teils der grenzflächenaktive Stoffe ist ein fließender Übergang vom Netz- zum Fettungsmittel zu beobachten. Als grobe Faustregel wird folgende Einteilung von Dufke vorgeschlagen [41]: $< C_{12}$ Netz- und Dispergiermittel, $C_{12}-C_{16}$ Emulgator, $> C_{16}$ - ca. C_{22} Fettungsmittel.

Über die Anwendung von Tensiden bei der Leder- und Rauchwarenherstellung berichtet Heyden [42] ausführlich. Er schreibt, dass die synthetischen grenzflächenaktiven Substanzen zunächst ziemlich willkürlich in allen Phasen der Lederherstellung verwendet wurden, es hat sich aber bald herausgestellt, dass Tenside in der Gerberei nur dann nützlich sein können, wenn das geeignete Produkt an der richtigen Stelle in zweckentsprechender Dosierung verwendet wird. Nach dem Autor verhält sich Kollagen gegenüber ionogenen Tensiden keineswegs wie ein indifferentes Material. Die Tenside können tief in die Struktur des Kollagens eingreifen und ein unzweckmäßiger Einsatz kann zu schwerwiegenden Nachteilen führen.

Ein Zusatz von 0,2 % eines nichtionogenen Netzmittels in der Weiche, bei sehr fetten Häuten noch mehr, verkürzt die Weichzeit und erleichtert das Eindringen der Äscherchemikalien. Auch bei der Entkalkung, Beize und Entfettung werden Emulgatoren zum Entfernen von Natur-Fetten verwendet. Allerdings müssen sie so gewählt werden, dass

sie nach Erreichen des Zwecks leicht und vollständig entfernbar sind, um bei den weiteren Behandlungsschritten zu vermeiden, dass die Zurichtflotten zu tief ins Leder eindringen. Gerbstoffdispergiermittel und Hilfsmittel können in der Vegetabil- und Mineralgerbung (und im Pickel) eingesetzt werden. In der Naßzurichtung können anionische und nichtionische Tenside beim Färben das Eindringen der Farbstoffe erleichtern und eine gleichmäßige Anfärbung begünstigen. Bei der Lederfettung und Hydrophobierung finden die Tenside (Emulgatoren) ihre Hauptverwendung. „Hydrophile Imprägniermittel“, wie die alkylierten Bernsteinsäuren in W/O-Emulsionen, bewirken die Lederhydrophobierung. Hierbei eignen sie sich als quellend wirkende Stoffe, welche die Poren des trocknen Leders offen lassen, sie aber bei Wasserzutritt verschließen. Nach Schönfeldt [43] werden bei der Imprägnierung im Allgemeinen wässrige Emulsionen von Acrylpolymeren der Teilchengröße 0,05 µm oder weniger verwendet. Bei der Beschichtung des Leders kommen vorzugsweise filmbildende Bindemittel und Emulgatoren zum Einsatz. Die Emulsionen der Emulgatoren liegen zwischen 0,05 und 0,8 µm. Die Tenside finden auch Anwendung in der Lederverarbeitung, z. B. Schuh-Fabrikation.

3.8 Lederhaut und Kollagen

Die tierische Haut der Säugetiere besteht aus drei Schichten; der Oberhaut oder Epidermis, der Lederhaut oder Corium (Cutis) und dem Unterhautbindegewebe oder Subcutis, die sich grundsätzlich in Entwicklung, Aufbau, chemischer Zusammensetzung und physiologischen Aufgaben unterscheiden. Nach Reich [44] macht die Epidermis als äußere Schicht nur etwa 1 % der Gesamtdicke der Haut aus und enthält die funktionsmäßig dazugehörenden Haare, Wolle, Borsten, Federn, Schuppen, Nägel, Hufe und Drüsen, die die Aufgaben der Epidermis unterstützen. Nur das Corium kommt für die Lederherstellung in Frage. Die Subcutis ist ein Zwischengewebe, das die Aufgabe hat, das Corium mit dem Muskelgewebe des Fleisches zu verbinden.

Das Corium dient am lebenden Tier vornehmlich als Stützelement für die Epidermis und deren Begleitorgane und macht bis zu 85 % der Hautdicke aus. Für die Lederherstellung ist das Corium der wichtigste Teil, denn nur das Corium wird nach Entfernung der Epidermis, Haare, Drüsen und des Unterhautbindegewebes zum Leder umgewandelt. Es besteht im ausgewachsenen Zustand im wesentlichen aus einem dreidimensio-

nen Kollagenfasergeflecht und ist in die Gruppe der Bindegewebe einzuordnen. Im Querschnitt der Haut kann man drei Schichten des Coriums unterscheiden: Narbenschicht, Papillarschicht und Retikularschicht, obwohl auch hier keine scharfe Trennung, sondern ein kontinuierlicher Übergang vorliegt.

Die Narbenschicht ist das Bindeglied zur Epidermis. Die etwa 1-2 μm Dicke Narbenschicht wird normalerweise zur Papillarschicht gerechnet. Sie besitzt ebenfalls eine faserige Struktur. Die Narbenschicht ist für die Lederherstellung besonders wichtig als Träger des „Aussehens“. Ihre Glätte und Unversehrtheit ist für die Qualität des Leders von besonderer Bedeutung. Sie besteht ausschließlich aus Kollagen, elastische Fasern spielen keine Rolle, denn die Narben sind aufgrund ihrer besonderen Bauweise genügend verfestigt und benötigen keine zusätzlichen verfestigenden Einlagerungen.

Die Papillarschicht hat ihre Grenze zur Retikularschicht etwa in der Höhe des unteren Randes der Haarwurzeln und Schweißdrüsen. Die Fasern sind hier viel dünner als in der Retikularschicht und werden in Annäherung zur Narbenschicht immer dünner (bis herab zu 20-30 μm), feiner und engmaschiger verflochten und verlaufen immer mehr parallel zur Oberfläche. Infolge der engen Beziehung zur Oberhaut und der mit ihr verbundenen Wachstumsbestandteile ist die Papillarschicht reich an nicht kollagenen Einlagerungen, Haaren, Haarwurzelscheiden, Haarmuskeln, Talg- und Schweißdrüsen und Nerven. Sie wird auch als Thermostatschicht bezeichnet, weil sie die Organe der Haut zur Regelung der Körpertemperatur enthält.

Die Retikularschicht ist bei den verschiedenen Tierarten unterschiedlich dick, nimmt während des Wachstums der Tiere ständig zu und bestimmt damit die Dicke der Haut. Sie ist nur noch Stützelement und steht kaum noch in Beziehung zu den vitalen Funktionen der Epidermis. Sie besteht praktisch ausschließlich aus kollagenem Fasergefüge und enthält fast keine nicht kollagenen Bestandteile [45].

Kollagen ist das wichtigste Eiweiß des tierischen Körpers. Zur Zeit sind mindestens 20 verschiedene Kollagen-Typen im Wirbeltier bekannt. Die Kollagensorte ist das Ergebnis der Kombination der Tripelhelix globulärer Domänen mit globulären, nicht-helix-Domänen. Kollagen Typ I, II, III, V und XI sind faseriges Kollagen. Häute sind im Wesentlichen aus dem Typ I, wie auch aus den Typen III, V, VI und IV aufgebaut [46, 47, 48].

In der Feinstruktur der Lederhaut sind zunächst mit bloßem Auge die Fasern (Faserbündel) zu erkennen, die in Wirklichkeit aus kleineren Strukturelementen, Elementarfasern, gebildet werden. In diesen Elementarfasern sind leicht verdrehte Fibrillen enthalten, die zusammen halten und sich voneinander abgrenzen. Die Fibrillen des Kollagens zeigen im Elektronenmikroskop ein typisches Querstreifenmuster, d. h., hell und dunkel erscheinende Bezirke wechseln in einem bestimmten Abstand einander ab. Die Kollagenfibrille von Typ I der Haut ist aus ca. 7.000 parallel angeordneten Molekülen aufgebaut (Abb. 3.2 (a) [48]). Die Fibrillen bestehen aus Mikrofibrillen, die aus Fünfer-einheiten von Kollagenmolekülen gebildet werden (Abb. 3.2 (b)). Dabei sind die 280nm langen Tropokollagenmoleküle jeweils um 67nm longitudinal gegeneinander verschoben und in der Mikrofibrille quasi-hexagonal gepackt [50, 52, 53, 54, 55]. Dies wird abgeleitet aus Elektronenmikroskopie-Bildern oder aus dem Mikrofibrillenmodell von Smith [56]. Das typische Kollagenmolekül, Kollagen-Tripelhelix- oder Tropokollagenmolekül besteht aus drei Kollagen-Polypeptidketten (Abb. 3.2 (c)).

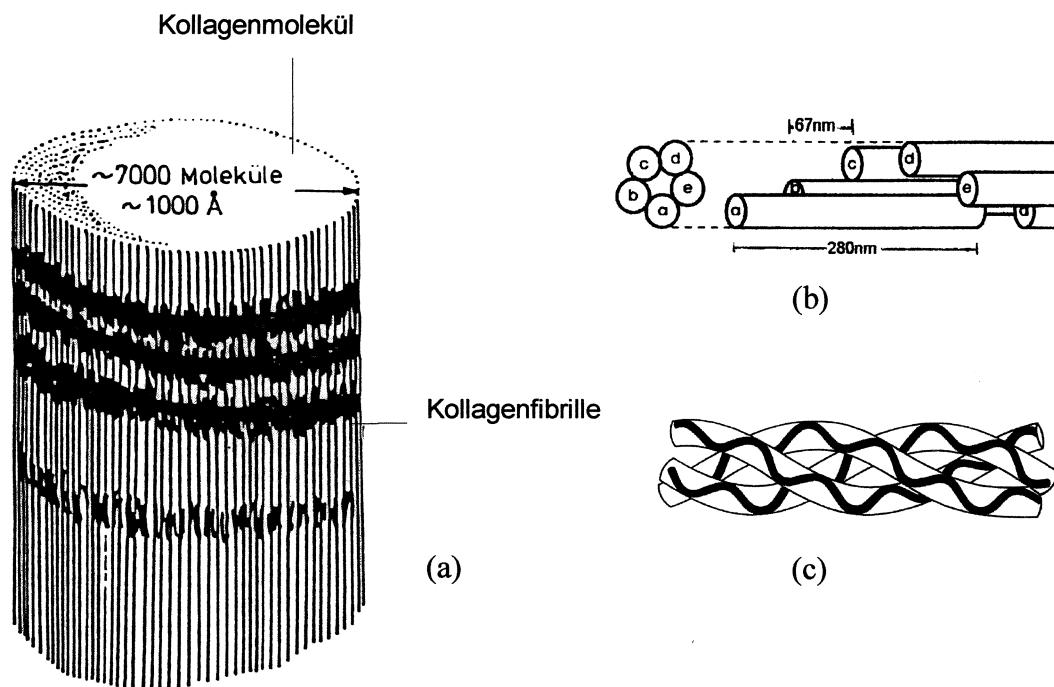


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung: (a) eines Abschnittes einer Kollagenfibrille [48]; (b) Aufbau einer Mikrofibrille aus fünf Kollagenmolekülen [49, 50]; (c) eines Ausschnittes aus dem Kollagenmolekül (Tripelhelix) [51]

Die Zusammenlagerung der Kollagenmoleküle in den Mikrofibrillen erfolgt durch elektrostatische Kräfte, die von den nach außen ragenden polaren Seitenketten ausgehen, so dass die positiven und negativen Ladungen verschiedener Moleküle seitlich nebeneinander zu liegen kommen. Die Polypeptidketten sind spiralförmig,

wobei die Spiralen relativ steil sind. Drei Spiralen winden sich um eine gemeinsame Achse und sind durch Wasserstoffbrücken verbunden. Ein Schraubengang wird stets von drei Aminosäuren gebildet. Die Hierarchie der Struktur, Dimensionen und anderen Daten zur Kollagenstruktur sind in der Tabelle 3.2 enthalten.

Tabelle 3.2: Hierarchie und Daten der Kollagenstruktur

Strukturelemente	Durchmesser	Einheiten	Ergänzung, Daten
Aminosäure			H ₂ N-CHR-COOH (Ausnahme bei Prolin und Oxyprolin)
Tripeptide		3 Aminosäuren	Gly-X-Y
Polypeptidkette		~ 1014 Aminosäuren (338 Tripeptide)	(Gly-X-Y) _n
Kollagenmolekül (Tropokollagenmolekül, Tripelhelix)	1,4 nm	3 Polypeptidketten: 1 α ₁ - und 2 α ₂ -Kette	Länge = 280 nm (Entfernung zwischen 2 Tripelhelix: 1,6 nm in wässrige Zustand des Kollagens und 1,1 nm für getrocknetes Kollagen)
Mikrofibrille	38 nm (30-50 nm)	5 Kollagenmoleküle	Kollagenmoleküle 67 nm gegeneinander verschoben
Fibrille	100 nm (20 - 100 nm)	~ 7000 Kollagenmoleküle	Querstreifungsperiode von 67 nm
Elementarfaser	5000 nm	200-1000 Fibrillen	
Faserbündel	0,02-0,2 mm	30-300 Elementarfasern	

Die Aminosäurezusammensetzung des Kollagens (Tabelle 3.3), bestimmt dessen grundsätzliche chemische Struktur. Die Primärstruktur (Polypeptidkette) besteht aus 1014 Aminosäureresten, der Grundformel H₂N-CHR-COOH (Ausnahme im Fall des Prolin und des Hydroxyprolin) in Form von Wiederholungseinheiten von Tripeptiden (Gly-X-Y)_n (n = 338), wobei Glycin immer in erster Position steht, X ist meistens Prolin und Y ist manchmal Hydroxyprolin. Die kleine Seitenkette des Glyzins, einfach ein Wasserstoffatom, lässt die Polyproline-Helix in engen Kontakt zusammentreten. Die Tripelhelix wird über die intra-helicale Wasserstoffbrücke zwischen Glycin und benachbarten Ketten stabilisiert.

Tabelle 3.3: Aminosäurezusammensetzung des Kollagens [57]

Aminosäure	Mol Aminosäure / 100 Mol Aminosäuren	Aminosäure	Mol Aminosäure / 100 Mol Aminosäuren
Ala	10,60	Leu	2,77
Arg	5,00	Lys	2,76
Asp	4,88	Meth	0,30
Glu	7,50	Phe	1,25
Gly	33,34	Pro	13,08
His	0,60	Ser	3,20
Hyls	0,60	Thr	1,92
Hypro	8,32	Tyr	0,10
Ileu	1,36	Val	2,42

Kollagen enthält Zystein nur in Spuren. Es ist das einzige bekannte Protein, das in diesem Ausmaß Hydroxylysin enthält. Ebenso signifikant ist der sehr geringe Gehalt an aromatischen Aminosäuren im Kollagen [49, 58, 59].

Die Aminosäure des Kollagens werden unten nach den polaren und unpolaren Resten eingeteilt:

- mit polaren Resten: Asparginsäure, Glutaminsäure und Tyrosin (mit saurer Hydrophilie); Aspargin, Glutamin, Threonin, Serin, Zystein (neutral); Lysin, Hydroxylysin, Arginin, Histidin (mit basischer Hydrophilie)
- mit unpolaren Resten: Glyzin, Alanin, Valin, Leuzin, Isoleuzin, Prolin, Hydroxyprolin, Phenylalanin, Methionin

Die Reaktivität vom Kollagen bedingt sich in höherem Maße aufgrund der Seitenkette der Diaminomonokarbonsäuren Lysin, Hydroxylysin, Arginin und Histidin und der Aminodikarbonsäuren Glutaminsäure und Asparginsäure, sowie der Amide Aspargin und Glutamin, die die funktionellen Gruppen tragen.

Die Kollagen-polypeptidketten sind die des Typs α_1 und α_2 (eine Tripelhelix besteht aus 2 α_1 - und 1 α_2 -Kette), die sich in der Zusammensetzung der Aminosäure unterscheiden. Die Sequenz der Aminosäuren der α_1 - und α_2 -Kette ist bekannt [60].

Die Verteilung der polaren Aminosäuren in Tripeptiden der α_1 -Kette des Typ I Kollagens ist in Tabelle 3.4 angegeben. Negative, saure Aminosäuren stehen bevorzugt in Position 2 und positive, basische Aminosäuren in Position 3 der Tripeptide. Bei der α_2 -Kette ist die Verteilung ähnlich [61, 62].

Tabelle 3.4: Verteilung der ionisch geladenen Aminosäuren im Tripeptide der α_1 -Kette des Typ I Kollagens [61, 62]

Basische Gruppen	Saure Gruppen
Gly-X-Hyl: 4	Gly-X-Asp: 13
Gly-X-Lys: 20	Gly-X-Glu: 6
Gly-X-Arg: 42	Gly-Asp-Y: 14
Gly-His-Y: 2	Gly-Glu-Y: 39
Gly-Arg-Y: 9	
Gly-Lys-Y : 12	
Total: 89	Total: 72

Ca. 70-80 % aller ionisch geladenen Aminosäuren befinden sich in (geladenen) Clustern. Cluster [63, 64, 65] sind stabile Bereiche in Polypeptidketten von typischen Tripeptiden des Kollagens.

Computer-Modellierungs-Methoden für die Darstellung und das Studium der dreidimensionalen Struktur der Tripelhelix von Typ I Kollagen werden in vielen Literaturstellen beschrieben [66, 67, 68, 69, 70, 71]. Damit kann die chemische Natur und Energie der Verbindungen sowie die sterische Anordnung von Gerbstoffen, Hilfsstoffen, Fettungsmitteln, Farbstoffen usw. simuliert bzw. untersucht werden.

Von besonderem Interesse ist die Arbeit von Buttar, Docherty, Tricker und Swart [2, 72]. Nach dem von ihnen vorgestellten Mikrobirillen-Modell für Kollagen Typ I [2] werden definierte Tripeptid-Sequenzen für fünf Kollagenmoleküle (Tripelhelix), die eine Mikrofibrille aufbauen, ausgewählt. In diesem Modell ist jedes Kollagenmolekül zum folgenden Kollagenmolekül in einem Abstand von 234 Aminosäuren gestaffelt angeordnet. Die verwendete Zusammensetzung wird so gewählt, dass die Mikrofibrille Bereiche mit einem hohen Anteil an geladenen Seitenketten sowie Bereiche mit im wesentlichen hydrophober Natur enthält. Dieses Mikrofibrillen-Modell hat $\approx 1/28$ der Größe einer kompletten Mikrofibrille (1014 Aminosäure in jeder Polypeptidkette). Seine axiale Länge beträgt 103,1 Å. Die Molekularmodellierung mit *AMBER force field* wird von den Autoren für die Abschätzung der Stabilisationsenergie bei der Bildung von helicalen und mikrofibrillären Strukturen benutzt. Die oberflächliche Funktionalität des Mikrofibrillen-Modells wird untersucht. Die drei Hauptfunktionalitäten in der Oberfläche der Mikrofibrillen beruhen auf Aminosäureresten mit sauren,

basischen und hydroxylen Gruppen (Tabelle 3.5, Abb. 3.3). Es wird dazu bemerkt, dass in geäschter Lederhaut annähernd gleiche Anzahlen von sauren und basischen Seitenketten an der Oberfläche der Mikrofibrillen vorliegen.

Tabelle 3.5: Übersicht zur Oberflächen-Funktionalität der Mikrofibrille von Kollagen [2]

Funktionalität	Saure	Basische	Hydroxyl
Aminosäurereste	Aspargin, Glutamin*	Lysin, Arginin	Hydroxyprolin, Serin, Threonin
Total Anzahl der Resten	48	44	92
Anzahl der Resten in der Oberfläche	36	34	56

*nach dem Äscher

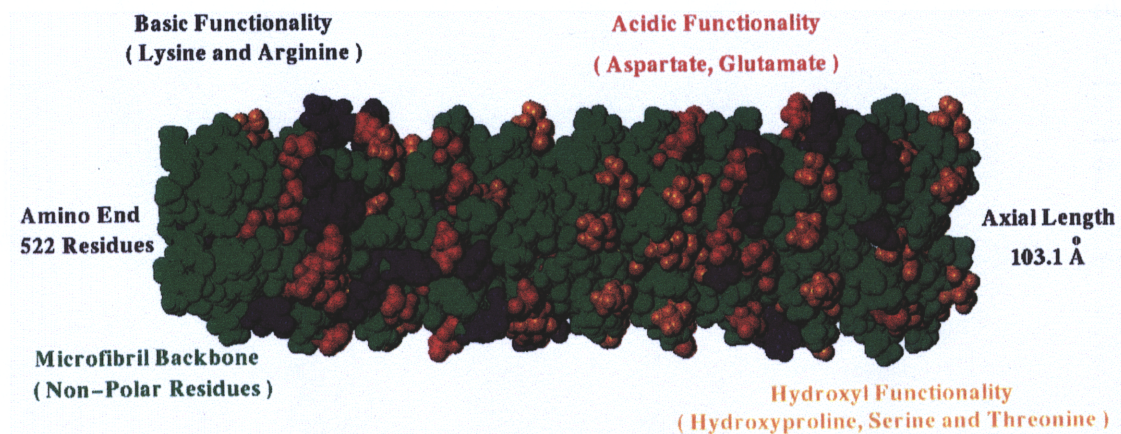


Abbildung 3.3: Oberflächen-Funktionalität der Mikrofibrille von Kollagen (Rindshaut Typ I Kollagen) [2]

Wichtig für die Reaktionsfähigkeit des Kollagens ist sein isoelektrischer Punkt (IEP). Für das Ladungsverhalten der Proteine gilt grundsätzlich das gleiche wie für das der Aminosäuren. Die Aminosäuren enthalten saure und basische Gruppen (amphotere Elektrolyte). Sie haben Dipolcharakter, im gleichen Molekül sind positive und negative Ladungen nebeneinander fest verankert. Kollagen ist also ein polyvalenter Elektrolyt (Ampholyt). Durch die Änderung des pH-Wertes des Kollagens in wässrigen Lösungen, durch Zusatz von Säuren, kann der Säure- oder Basencharakter stärker beeinflusst werden. Im sauren Medium wird durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration die Dissoziation der sauren Gruppen zurückgedrängt und die Dissoziation der basischen Gruppen begünstigt, das Kollagen reagiert im sauren Gebiet als Kation. Im basischen Medium wird die Hydroxylionenkonzentration erhöht, so wird die Dissoziation der basischen

Gruppen zurückgedrängt, das Kollagen reagiert im alkalischen Gebiet als Anion (Abb. 3.4).

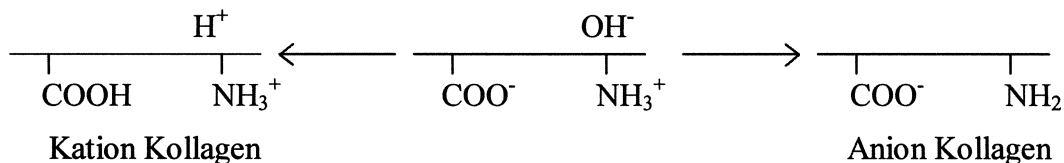


Abbildung 3.4: Verhalten des Kollagens in saurem und basischem Medium

Je stärker das saure oder alkalische Medium ist, desto größer ist die einseitige Aufladung. Die Ladung ist auch größer, wenn beide Carboxylionen und Aminokationen total geladen werden. Wenn aber die Konzentration der Carboxylionen und Aminokationen gleich ist, fehlt die Überschußladung. Der pH-Wert, bei dem die positive und negative Ladung sich kompensieren, ist der isoelektrische Punkt. Am isoelektrischen Punkt ist also die Gesamtladung maximal, die Überschußladung aber Null.

Der isoelektrische Punkt des Leders ist also der pH-Wert, bei dem weder kationische noch anionische Stoffe salzartig vom Kollagen gebunden werden. Der IEP des gebeizten Blößenkollagens liegt bei etwa $\text{pH} = 5$ [73, 74]. Durch die Gerbung wird der IEP des Blößenkollagens nach der sauren oder alkalischen Seite verschoben. Er liegt bei vegetabilischen Ledern zwischen 4 und 5, manchmal auch tiefer, und bei einem normal chromgerbten Leder zwischen 6 und 7, bei einem maskiert gerbten Cr-Leder dagegen um 5.

Der isoelektrische Punkt wird durch Elektrophorese, mittels Detektion von geladenen Partikeln gemessen [62]. Am isoelektrischen Punkt migriert das Protein bei der Elektrophorese nicht.

4 Literaturübersicht zur Problemstellung

Die Fettung von Leder wird in verschiedenen Arbeitsgängen, je nach Herstellungsart des fertigen Leders durchgeführt. Beim Einsatz von Fettungsmitteln wird nach Art, Menge und Prozeßvariablen unterschieden. Aufgrund der ungenauen Kenntnis des eigentlichen Einflusses auf die zu erwartende Weichheit des Leders spielt die Erfahrung der Gerber eine große Rolle. Für jede neue Produktionslinie müssen viele Versuche durchgeführt werden. Dabei kommt es zur Verschwendung von Rohmaterial und zur Abwasserbelastung. Die wichtigsten Ledereigenschaften in Beziehung zu den Aspekten der Wechselwirkung zwischen Fettungsmittel und (gegerbtem) Kollagen - nach Ablagerungsort, sterischer Anordnung und Bindungsart, sollen untersucht werden. Da die fettenden Substanzen des Lickerfettungsmittels aus einem hohen Anteil von oberflächenaktiven Stoffen bestehen, kommen als Ansatzpunkte für die Untersuchungen allgemeine Eigenschaften der Tenside im wässrigen Medium: Emulgierende Wirksamkeit, Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers zur Benetzung des Leders und kritische Konzentration der Mizellbildung auf den Fettungsvorgang in Frage.

Über den Wissensstand der Einlagerung von Fettungsmitteln in die Kollagenstruktur, der Coulombschen und van-der-Waals'schen Wechselwirkung zwischen Kollagen und Fettungsmittel im Zwei-Stufen-Mechanismus, des Einflusses der Oberflächenspannung und kritischen Mizellbildungskonzentration der Tensidlösung auf die Adsorption, der Fixierung und Extrahierbarkeit von Fettstoffen und der Eigenschaften der gefetteten Leder wird nachfolgend berichtet.

4.1 Einlagerung von Fettungsmitteln in die Kollagenstruktur

Bei der Chromgerbung wird Chrom an die Carboxylgruppen der Seitenketten des Kollagenmoleküles und zwar nur an die Monoaminodicarbonsäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure, die in Gruppen oder Clustern zusammenstehen, gebunden. Es ist bekannt, dass die Kollagentripelhelix zu ca. 7 % aus diesen Monoaminodicarbonsäuren aufgebaut ist, und vorausgesetzt, dass jede verfügbare Carboxylgruppe ein Chromatom zu binden imstande ist, sollten ca. 5,85 g Cr₂O₃ pro 100 g Trockenkollagen gebunden werden können. Aus der täglichen Praxis weiß jeder Gerber, dass bei einem Chromgerb-

stoffangebot entsprechend einem Cr_2O_3 -Äquivalent von 2 bis 2,5 %, bezogen auf Blößengewicht, bereits ausreichend kochgares Leder hergestellt werden kann [75, 76, 77]. Andere Mineralgerbungen verhalten sich prinzipiell ähnlich wie Chrom, sie sind jedoch aufgrund ihrer eingeschränkten Lösungsstabilität beim „Basischmachen“ nicht davor geschützt, dass die Gerbsalze auch unspezifisch zwischen den Molekülen unlöslich ausfallen. Bei der Gerbung mit Pflanzengerbstoffen und Syntanen wird, im Gegensatz zur Mineralgerbung, sehr viel mehr Gerbstoff abgelagert, weil dieser mit den Molekülen als Ganzes über Wasserstoffbrücken reagiert, zum Beispiel mit den Carbonamidgruppen der Eiweißhauptketten und mit viel mehr Seitenketten [78].

Der größte Teil des Wassers der tierischen Haut im natürlichen Zustand wird innerhalb der Fibrillen oder an deren Oberfläche gebunden. Es sollten ja erhebliche Freiräume entstehen, wenn man das Wasser durch Gerbstoff und auch Fett ersetzt. Ein Phänomen, das im Zusammenhang mit inneren Räumen und Masseneinlagerung erwähnt werden muß, ist die Zunahme der Porosität der gesamten Lederstruktur. Die Bindegewebe-Fasern werden versteift, was zur Folge hat, dass sie beim Trocken an der Luft nicht mehr zwischenraumlos verkleben (lederartige Auftrocknung). Untersuchungen zur spezifischen (inneren) Oberfläche und Porosität in Hautpulvermaterialien mittels Stickstoff-Adsorption [79, 80] zeigen die Steigerung der spezifischen Oberfläche und Porosität bei den Arbeitsgängen der Vorbehandlung in der Wasserwerkstatt und eine noch größere spezifische Oberfläche nach der Gerbung, wobei im Fall des pflanzlichen Gerbstoffes (Mimosa) die spezifische Oberfläche größer wird als bei dem Chromgerbstoff.

Heidemann [81] untersuchte die Fixierung und Durchdringung von Gerbstoffen und Hilfsmitteln im Hautfasergeflecht mittels Röntgenanalyse. Aus den Beobachtungen wird geschlußfolgert, dass das Innere der Kollagenfibrille bei allen Prozessen der Lederbearbeitung den wesentlichsten Reaktionsort und Ablagerungsort darstellt. Dies schließt nicht aus, dass sich auch zwischen diesen Fibrillen alle Gerbstoffe und Hilfstoffe ablagern. Die Durchreaktion der Fibrillen selbst stellt hierbei gar nicht das Problem dar, sondern die Prozesse in der Gerberei, bei denen dem Hautmaterial Gerb- und Hilfstoffe zugeführt werden. Sie dauern nur deswegen so lange, weil die Diffusion der Gerb- und Hilfstoffe durch das dichte Gewirr der Fasern, welche sich zumeist auch noch in einem mehr oder weniger gequollenen Zustand befinden, so lange Zeit beansprucht und weil die Diffusion durch die dicken Pakete der Elementarfasern und schließlich der Kolla-

genfibrillen bis hin zu den am weitesten innen liegenden Fibrillen so zeitraubend ist. Die Adsorption verschiedener Bestandteile eines Fettungsmittels verläuft im Allgemeinen nach der Langmuir-Isotherme [82], d. h., dass der Fettgehalt des Leders mit der Steigerung der Konzentration der Lösung zunimmt.

Eine neue Arbeit von Covington [83] deutet z. B. auf eine optimale Partikelgröße von 80 nm hin, um eine maximale Schrumpfungstemperatur mit Anwendung von Polymergerbstoffen zu erhalten. Covington und Alexander [84] beobachteten Querschnitte von gelickertem Leder unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop. Emulsionen mit einem Teilchendurchmesser ≥ 25 nm umhüllen Bündel von Fibrillen, aber nicht einzelne Fibrillen. Freie Emulsionen mit 5 nm Teilchendurchmesser umhüllen auch einzelne Kollagen-Fibrillen.

Vaculik [85] stellt die Struktur des Leders während des Fettlickerns und Trocknens mittels Rasterelektronenmikroskopie und einer speziellen Gefrierschnitttechnik zur Präparatvorbereitung bildlich dar. Nach dem Autor können zwischen den Faserbündeln von der Fleischseite durch die Diffusion und Konvektion nur Teilchen der Größe kleiner als 200 μm eindringen. Zwischen den elementaren Fasern wird aber kaum ein Teilchen größer als 5-10 μm und zwischen den Fibrillen von 0,2 μm eindringen können. Durch die Narbenmembran können offenbar keine Teilchen größer als 0,1 μm eindringen.

Reich und Oertel [86] stellen Modellbetrachtungen zur Fettablagerung in der Kollagen-Leder-Struktur an. Nach der Betrachtung der Zwischenräume von Chromleder wird erstens die Fettmenge zur Ausfüllung des gesamten Porenvolumens mit Fett (44,6 %) berechnet. Diese Vorstellung ist unpraktikabel. Es wird weiterhin auf die monomolekulare Fettbedeckung der inneren Oberfläche des Leders eingegangen, mit zwei Grenzfällen der Fetthanlagerung, parallel und senkrecht zur Oberfläche. Unter Benutzung von Daten zur Masse und den Abmessungen eines durchschnittlichen Fettungsmittelmoleküls (Na-Alkylsulfat) und der inneren Oberfläche für acetontwässerte Blöße werden die Fettgehalte bei paralleler Bedeckung mit 1 % und bei bürstenförmiger Bedeckung mit 6,5 % errechnet. Die Oberflächenbedeckung für die einzelnen Strukturelemente des Kollagens, also für Moleküle, Protofibrillen, Fibrillen, Elementarfasern und Fasern wird für einen 1 cm^3 Kollagen-(Leder-)Würfel berechnet. Aus den Ergebnissen wird geschlußfolgert, dass die Fettung sich nicht bloß auf die Fasern erstrecken darf, sondern

auch den Bereich der Fibrillen erfassen muß. Für die Fibrillen wird 5,1 % Fett bei bürstenförmiger Bedeckung und 0,83 % Fett bei parallelförmiger Bedeckung errechnet. Protofibrillen und Moleküle bleiben unberücksichtigt, da deren Bedeckung viel zu hohe Fettgehalte erfordert.

Heidemann und Plikas [87] korrelieren den Gehalt von 1 % Fett eines permanenten weichen Leders mit einer Berechnung der Fibrillenoberfläche. Dabei wird gefunden, dass 0,84 % Fett (durschnittliches Fettungsmolekül in paralleler Anordnung) benötigt werden, um die Fibrillen eines Chromleders mit einer monomolekularen Schicht ohne Zwischenraum abzudecken.

Die Hauptfunktionalität der Eiweiße, die normalerweise mit anionischen Tensiden modifiziert wird, ist die Aminogruppe der Reste der Lysine, Histidine und Arginine. Das Lokalisieren der im Kollagenmolekül möglichen Stelle, an der das Tensid gebunden wird, wurde von Kung u. a. [88] mit Sulfo-N-Succinimid-Undeconat (SSU) untersucht. Die Bedeckung der Kollagenfibrillen wird über Transmissions-Elektronen-mikroskopie sichtbar gemacht. Über Gelelektrophorese wird festgestellt, dass die Modifizierung vom Kollagen mit SSU zu einer hohen Beweglichkeit der Bande der α_1 -Kollagenpolypeptidkette führt, während die Bande der α_2 -Kollagenkette unverändert bleibt. Das kann die Folge der 44 % mehr Reste von Lysin in der α_1 - als in der α_2 -Kette sein. Eine Lösungsmittel-extraktion des modifizierten Kollagens ändert die abnorme Beweglichkeit der Bande nicht, was die Kovalenz-Natur der Reaktion beim Acylieren des Kollagens mit SSU beweist.

Nach Heidemann [89] ist für das Schmieren des Leders die Länge der Kette der Fettstoffe wichtig. Die Fettung mit Estern kurzkettiger Fettsäuren der Kohlenstoffkettenlänge C_{12} ergibt nach den vorliegenden Erfahrungen keine ausreichend weichen und *grease* Leder. Solche Fette migrieren selbstverständlich weit in die Fibrillen und bleiben nicht genug an der Oberfläche. Das fertige Leder wirkt trocken. Wenn aber Fraktionen von Kohlenstoffketten auf der Basis von Natur- oder Mineral-Ölen genutzt werden, hauptsächlich für die Modifizierung der Fettlicker, dann enthalten die Ketten mehr als 18 Kohlenstoffatome, wobei die Ketten unverzweigt sind. Ketten mit 20 Kohlenstoffatomen und mehr werden bevorzugt angewendet.

4.2 Zwei-Stufen-Mechanismus bei der Adsorption von Tensiden

Die sogenannte Wechselwirkung nach dem hydrophoben Effekt entsteht zwischen den unpolaren Resten von Molekülen. Drei Wechselwirkungsarten der Tenside können in dem System Tensid-Wasser-Kollagen unter dem Begriff Hydrophobierung verstanden werden: 1) Ausscheidung der Tensidmoleküle in Adsorptionsschichten oder in Mizellen aus der wässrigen Phase von Tensiden in Lösungen; 2) Anlagerung der Kohlenwasserstoffreste der Tenside an die apolaren Seitenketten der Aminosäuren über van-der-Waals-Kräfte; 2) Anlagerung der Kohlenwasserstoffreste von zwei Tensidmolekülen aufeinander (das erste in Kollagen gebunden) über van-der-Waals-Kräfte.

Die Anreicherung grenzflächenaktiver Stoffe an der Phasengrenze kann man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung mit Hilfe der Gibbschen Gleichung beschreiben: $d\sigma/d\ln c_B = -RT\Gamma_B$. Die Gleichung liefert einen Zusammenhang zwischen der in der Grenzschicht adsorbierten Menge und dem Differentialquotienten der Grenzflächenspannung σ nach der Konzentration c_B . Auf graphischem Wege kann man daraus leicht verschiedene Werte für die Oberflächenkonzentration Γ berechnen. So ergaben nach Sonntag [90] die Untersuchungen an Alkylsulfaten, dass in der gesättigten Adsorptionsmonoschicht etwa $4,2 \times 10^{14}$ Moleküle/cm² adsorbiert sind. Daraus erhält man einen Flächenbedarf von $0,24 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$. Man kann somit folgern, dass die Tensidmoleküle mit ihren Kohlenwasserstoffketten senkrecht zur Phasengrenze orientiert sind, wie das in Abb. 4.1 (a) schematisch dargestellt ist. Bei geringer Oberflächenkonzentration, bei der den Tensidmolekülen ausreichender Platz an der Oberfläche zur Verfügung steht, werden die Alkylketten auf der Wasseroberfläche mehr oder weniger geneigt angeordnet sein Abb. 4.1 (b).

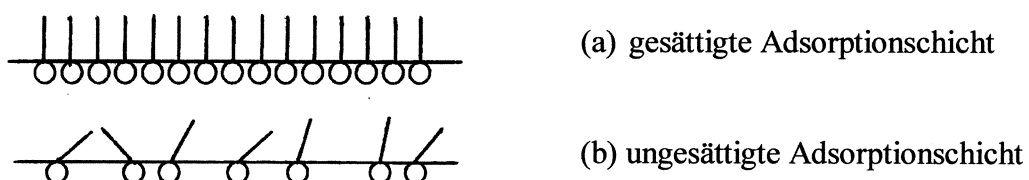
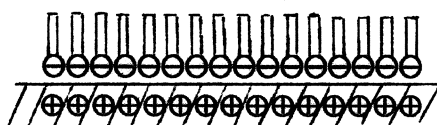


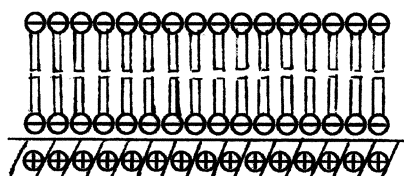
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Anordnung von Tensidmolekülen an der Phasengrenze [90]

Die Adsorption der grenzflächenaktiven Stoffe über eine Ionenbeziehung an der Grenzfläche flüssig/fest führt dazu, dass die hydrophoben Gruppen des Tensidmoleküles zur

wässrigen Phase gerichtet sind. Dadurch wird die Oberfläche hydrophob. Wenn die Oberfläche hydrophob ist, kann eine weitere Adsorption über Wechselwirkung der dispersen Kräfte erfolgen. Wenn das eintritt, wird die Ladung der Oberfläche invertiert, und sie bekommt die entgegengesetzte Ladung zur ursprünglichen Oberfläche, weil die hydrophilen Gruppen sich nun zur wässrigen Phase richten [91]. Eine schematische Darstellung der Adsorption der Tenside an der Grenzfläche flüssig/fest und der zweischichtigen Adsorption enthält Abb. 4.2.



(a) Tensidmoleküle in einer vollständigen Schicht (*hemimicelle*)



(b) zwei adsorbierte Schichten der Tensidmoleküle (*admicelle*)

Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Adsorption von anionischem Tensid auf der positiv geladenen Oberfläche

In einer früheren Arbeit zeigte Pankhurst [92], dass Kollagen und andere Eiweißstoffe mehr Tenside als nach der stöchiometrischen Relation binden können. Zur Erklärung wird folgender Zwei-Stufen-Mechanismus der Tensid-Sorption vorgeschlagen: Zuerst bildet sich eine Adsorptionsschicht unter sauren Bedingungen, wobei das Eiweiß positiv geladen ist und als Zentrum für die Coulomb-Bindung der amphiphilen Ionen wirkt. Die zweite Schicht von Tensid-Ionen entsteht durch van-der-Waals-Kräfte in den hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der Tensidmoleküle auf der ersten Schicht.

Küntzel und Nénaon [93] berichten über ältere Theorien von Ernerth und von Loewe und Otto. Nach Loewe und Otto [94] beruhen die Quellungserscheinung des Kollagens auf einer Anlagerung der hydrophoben Kohlenwasserstoffreste an die hydrophoben Aminosäureseitenketten des Kollagens. Die so an das Kollagen gebundenen Netzmittel ziehen über ihre hydrophilen ionischen Gruppen Wasserhüllen in das Kollagenmolekülsystem hinein, wodurch sich sowohl die Quellung wie auch die Herabsetzung der Schrumpfungstemperatur erklärt. Voraussetzung für das Auftreten der Wirkung der ionischen Netzmittel auf das Kollagen ist erstens die Fähigkeit der Netzmittel, sich auf

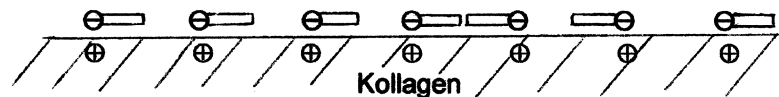
dem Kollagen anzulagern (von den hydrophoben Molekülteilchen abhängig), und zweitens eine ausreichende Hydratationsenergie. Küntzel und Néanon diskutieren die pH-, Mengenverhältnis- und Neutralsalz-Abhängigkeit und Stabilität der Lösungen von anionischen und kationischen Netzmitteln und Gelatine über die oben genannte Theorie. Es wird bemerkt, dass die isoelektrische Gelatine lösungsstabil ist, wird aber der isoelektrische Zustand durch Absättigung einer Überschlußladung durch ein Netzmittel herbeigeführt, so sind zusätzlich Kohlenwasserstoffreste an die Gelatineteilchen angelagert, dies führt zur Hydrophobierung. Nach den Autoren, macht Pankhurst für die Peptisierung von Koazervaten durch einen Zusatz von weiterem Netzmittel eine sekundäre Adsorption der Netzmittel an die primär (elektrovalent) gebundenen verantwortlich. Die sekundäre Adsorption beruht auf der Affinität zwischen den Kohlenwasserstoffresten der primär und sekundär adsorbierten Netzmittel, also auf einer Art Mizellbildung. Die wichtigste Feststellung von Küntzel und Néanon ist die der hohen Elektrolytempfindlichkeit des lösungsstabilen Netzmittel-Gelatine-Komplexes und sie erklären, dass nur dann, wenn die polaren Gruppen der Gelatine mit Netzmittelionen entgegengesetzter Ladung abgesättigt sind, ein Netzmittelüberschuß im Sinne von Pankhurst peptisierend wirkt. Pankhurst hat jedoch nicht erkannt, dass dieser Hydrophobierung eine echte Bindung der apolaren Gruppen beider Komponenten zugrundeliegt, die auch dann auftritt, wenn eine elektrovalente Bindung nicht zustande kommt.

Manzo [95] sagt, dass sich infolge der Adsorption von grenzflächenaktiven Stoffen im Kollagen die inneren Eigenschaften des Kollagens von oleophil zu hydrophil verändern. Die Veränderung basiert auf dem Zwei-Stufen-Mechanismus der Adsorption von Pankhurst.

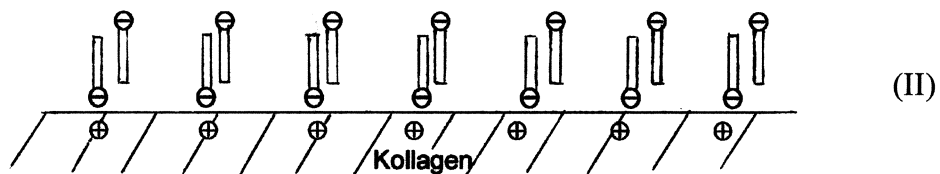
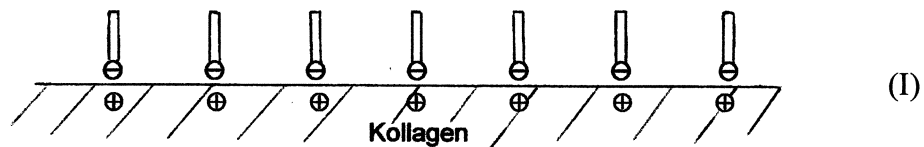
Die Bedeutung der hydrophoben Wechselwirkung und die gegenseitige Beeinflussung von anionischen und nichtionischen Tensiden bei der Bindung an Hautsubstanz wird in Arbeiten von Maldonado u. a. [96, 97, 98, 99, 100] diskutiert. Die Bindung des anionischen Tensides wird schematisch in mehrere Etappen eingeteilt [100]. Zunächst wird das Tensid an das Kollagenmolekül im Zuge eines Ladungsausgleichs gebunden, mit seiner hydrophoben, aliphatischen Kette legt es sich an die Proteinketten-Struktur flach an. Hierbei entstehen, offenbar durch die eingebrachten hydrophoben Ketten, hydrophobe Bereiche in der Nachbarschaft der polaren Gruppen. An diese hydrophoben

Bereiche können sich nun sehr leicht auch nichtionische Tenside mit ihren ebenfalls hydrophoben Gruppen anlagern. Sie erklären die wechselseitige Abhängigkeit der Bindung nichtionischer Tenside mit der Vorbehandlung durch anionische Tenside.

Die zwei Modelle zur Anlagerung der Tensidionen auf Kollagen, basierend auf den oben vorgestellten Mechanismen der Adsorption, werden in Abb. 4.3 zusammengefaßt.



(a) Parallele Anordnung der Tenside und Anlagerung der Kohlenwasserstoffreste der Tenside an die apolaren Seitenketten der Aminosäuren vom Kollagen



(b) Senkrechte Anordnung der Tenside: (I) erste Adsorption; (II) zweite Adsorption und Anlagerung der Kohlenwasserstoffreste der zweiten Schicht der Tensidionen auf den Kohlenwasserstoffresten der zuerst am Kollagen angelagerten Tensidionen

Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Anlagerung von Tensidionen auf Kollagen

4.3 Einfluß der Oberflächenspannung der Tensid-Lösung und deren cmc auf die Adsorption von Tensiden

Die relativ schlechte faserisolierende Eigenschaft des Wassers in der Lederstruktur ist mit bedingt durch seine hohe Oberflächenspannung von 73 mN/m (20 °C). Hollstein [101] erklärt, dass bei Ersatz des Wassers durch Aceton mit 24 mN/m (20 °C) der Faserabstand bei gleicher Kapillarkraft theoretisch um das ca. dreifache größer ist. Entzieht man dann noch dem Lösemittel das von ihm aus dem Leder herausgelöste Wasser durch z. B. Calciumchlorid, so erhält man acetonentwässertes Leder. Dieses trocknet sehr weich auf. Für ein permanentes Weichmachen sind außer der Faserisolierung eine gewisse Hydrophobie der Faser und ein Schmierfilm von Nöten.

Nur dadurch ist die gegenseitige Verschiebbarkeit der Faserelemente langfristig gesichert. In besonders hohem Maße sind dazu die fettenden Substanzen der Fettungsmittel geeignet. Durch ihre vergleichsweise niedrige Oberflächenspannung von 40 - 45 mN/m vermögen sie die Lederfaser in dünnen Filmen zu umhüllen, d. h. zu benetzen. Die Benetzung kommt ja dadurch zustande, dass die Adhäsionskräfte zwischen der Oberfläche des Festkörpers (Lederfaser) und den Teilchen der Flüssigkeit (Öl) größer sind als die Kohäsionskräfte zwischen letzteren. Sie hängt also nicht allein von der Oberflächenspannung des Öls ab, sondern auch von der Beschaffenheit der Oberfläche des Feststoffes.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der im Zwei-Stufen-Mechanismus stattfindenden Adsorption von Tensiden auf die umgekehrt geladene Oberfläche und der kritischen Mizellbildungskonzentration der Tensid-Lösungen. Nach Rupprecht und Gu [102] entsteht die elektrostatische Wechselwirkung in der erste Etappe des Zwei-Stufen-Mechanismus der Adsorption und ihre Bedeutung in Bezug auf die Gesamtadsorption ist mengenmäßig von der Ladung der Tensidionen, der Dichte der Oberflächenladung des Adsorbens, der Elektrolyt-Konzentration und dem pH-Wert abhängig. Die hydrophobe Wechselwirkung spielt in der zweite Etappe eine Rolle und ist mengenmäßig von der Struktur der Tenside und Gegenionen, der Elektrolyt-Konzentration und der kritischen Mizellbildungskonzentration abhängig. Tensid-Ionen werden bei niedrigen Konzentrationen ($c \ll \text{cmc}$) hauptsächlich über elektrostatische Wechselwirkungen (Coulombsches Gesetz) einzeln absorbiert und in der zweiten Phase ($c \leq \text{cmc}$), werden Tensid-Ionen auf die zuerst adsorbierten Tensid-Moleküle über hydrophobe Wechselwirkungen aggregiert. Sie bilden an der Oberfläche Aggregate oder *hemimicelle*. Bei weiterer Adsorption von Tensiden kann die Bildung einer zweiten Schichte von Tensiden (*admicelle*) erfolgen.

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Wechselwirkung von Na-Dodecylbenzolsulfonat und Na-Dodecylsulfat mit Kollagenfasern wurde von Krejci [103] mit Hilfe der Gegenionen-Konzentration in Lösungen untersucht. Als Bindungsparameter p wurde der Quotient aus der Anzahl der Tenside, die über Coulombsche Kräfte gebunden sind, und der Anzahl aller vom Kollagen aufgenommenen Tenside eingeführt. Die allmähliche Abnahme von p erfolgt bei Erreichen der Gleichgewichtskonzentration. Im Fall der SDS ist der Wert von $p \sim 0,6$ beim Erreichen der cmc ein Ausdruck der

Gegebenheit, dass das Plateau der Adsorption der Isothermen in dem Bereich der cmc liegt, aber die Menge des Tensides (gebunden) 30 % größer als die zur Verfügung stehenden basischen Gruppen des Kollagens sind, d. h., ein anderer Mechanismus als die Coulomb Kräfte muß in diesem Prozeß wirken.

In der Arbeit von Krivinka, Vinklársek und Krejci [104] über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Wechselwirkung zwischen Kollagen und anionischen sowie kationischen Tensiden wird postuliert, dass beim isoelektrischen Punkt des Kollagens die hydrophobe Wechselwirkung dominiert. Experimentell wird über die Desorption der reversible Charakter der Tensid-Kollagen-Bindung nachgewiesen.

4.4 Fixierung von Fettstoffen

Bei der Fixierung von Fettungsmitteln entstehen hauptsächlich Salzbindungen zwischen dem Fettungsmittelanion und protonisierten Aminogruppen des Kollagens (Abb. 4.4) bzw. zwischen dem Fettungsmittelkation und Carboxylatgruppen des Kollagens [13, 105]. Hinsichtlich des isoelektrischen Punktes des Kollagens bzw. Leders werden also in schwach sauren bis alkalischen pH-Bereichen anionische Einsatzmittel in geringem Maße fixiert. Unterhalb des isoelektrischen Punktes, also im sauren pH-Bereich, werden anionische Einsatzmittel von den Lederfasern gebunden. Bei der Fettung von chromgegerbtem Leder mit anionischen Fettungsmitteln wird infolge der ionischen Bindungen zwischen Fettungsmittel und basischen Aminogruppen des Kollagens der isoelektrische Punkt nach unten verschoben.

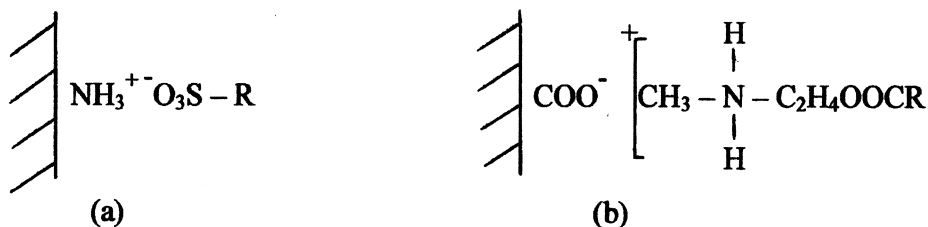


Abbildung 4.4: Salzbindung zwischen Fettungsmittel und Kollagen

- (a) anionenaktive Reste eines Fettlickers und positive Aminogruppen des Kollagens
 (b) kationenaktive Reste eines Fettlickers und Carboxylatgruppen des Kollagens

Für die Fähigkeit zur stärkeren Bindung kettenförmiger Ölmoleküle an die Lederfaser sind besonders die im Molekül vorhandenen Sauerstoff- bzw. Chloratome verantwortlich. Durch die damit verbundene Polarisierung werden die Fettstoffmoleküle von den

Peptidgruppen der Lederfaser angezogen, wodurch die Hydrophilie der Lederfasern sinkt [106]. Auf die Affinitätsunterschiede verschiedener Fettstoffe zur Lederfaser hat Otto [107] hingewiesen. Die Affinität steigt bzw. die Wanderungsfähigkeit der Fettstoffe im Leder sinkt, je stärker polar deren chemische Struktur sinkt. Der Autor hat auch den Vorgang der Fettung gedeutet [108]. In den Fettlickern selbst sind die Sulfogruppen mit Natrium- oder seltener mit Ammoniumionen neutralisiert, d. h. sie bilden die besonders gut beständigen und wasserlöslichen Alkalisalze. Berühren diese Salze nun beim Lickervorgang das neutralisierte Chromleder, so finden sie an diesen als Zentren kationischer, positiver Ladung, einige ionisierte Aminogruppen des Kollagens (und daneben solche positiven Valenzen des gebundenen Chromgerbstoffs, die nicht durch die Carboxylgruppen der Hautsubstanz oder durch maskierende Anionen aus dem Gerbsystem inaktiviert worden sind). Von diesen Zentren positiver Ladung werden die Anionen der Lickersalze angezogen, sie binden sich an Orten solcher entgegengesetzter Ladung. Diejenigen Sulfogruppen, welche dabei durch eine positive Ladung des Leders beständig neutralisiert werden, entlassen das sie bisher begleitende Gegenion, ein Natrium- oder Ammoniumion.

Die wichtigsten Lederfettungsmittel gehören zur Gruppe der sulfierten Produkte auf natürlicher und synthetischer Grundlage. Die sulfierten Fettungsmittel auf natürlicher Grundlage enthalten als ionenaktive Komponenten Schwefelsäureestergruppen und/oder Sulfosäuregruppierungen in Salzform und außerdem Carboxylgruppen in freier Salzform. Die freien oder salzartigen Carboxylgruppen gehören zu Fettsäuren, die durch die Spaltung der jeweiligen Ester aus Triglyceriden oder tierischen Wachsen wie z. B. Spermöl entstehen. Nach Nowak [105] spielen die ionogenen Emulgatoranteile für die irreversible Bindung der Schwefelsäureester- oder Sulfosäuregruppierungen insofern eine wichtige Rolle, als sie befähigt sind, salzartige Bindungen mit den basischen Aminosäuren des Kollagens bzw. Leders einzugehen. Je mehr derartige Gruppen in einem Fettungsmittel vorhanden sind, desto größer ist sein Sulfierungsgrad und desto geringer ist der extrahierbare und migrierfähige Anteil im Leder. Aus technischen Gründen sind Sulfierungsgrade über 40 % nur in Ausnahmefällen möglich. Die freien oder salzartigen Carboxylgruppen der Fettsäuren in sulfierten Fettungsmitteln auf natürlicher Grundlage sind befähigt, mit III-wertigen Metallverbindungen im Leder Komplexe einzugehen, die zum Teil wasserabweisende Eigenschaften besitzen. Bei diesen Bindungen ist zu beachten, dass elektrische Ladungsverhältnisse den Bindungsmechanismus

wesentlich beeinflussen. Die Bindung der emulgierten Anteile erfolgt durch van-der-Waals-Kräfte über polare Gruppen, z. B. bei chlorierten oder sulfierten Fettkörpern durch Polymerisation und/oder Kondensation. Die emulgierenden Anteile beeinflussen die Bindung der emulgierten insofern, als sie für deren Verteilung im Leder verantwortlich sind und durch zwischenmolekulare Kräfte eine Wirkung ausüben.

Die Bestimmung der Fettaufnahme erfolgt am einfachsten als Differenz zwischen angebotenem Reinfett und dem davon in der Flotte verbleibenden Restfett. Diese Größe gestattet jedoch noch keine Aussage darüber, in welchen Teilen der Haut sich das Fett am stärksten bzw. wenigsten abgelagert hat.

Die Lederfettungsmittel werden teils extrahierbar, gewissermaßen als Faserschmiermittel, und teils unextrahierbar an die amphoter reagierende Lederfasersubstanz, ähnlich wie ein zusätzliches Gerbmittel, gebunden. Zur Untersuchung der Fixierung sind also zwei analytische Bestimmungen nötig: Erstens die des extrahierbaren Fettanteils und zweitens die des nicht extrahierbaren Anteils oder aber der Summe beider, des aufgenommenen Gesamtfetts.

Hollstein [109] betrachtet die Fixierung der Fettstoffe im Leder in zweierlei Hinsicht. Zum ersten aus der Sicht der Beständigkeit gegenüber dem Wandern, der Migration. Dieser Effekt verändert die vertikale Verteilung und spielt in besonders hohem Maße bei der Entstehung von Fettflecken und -ausschlägen eine entscheidende Rolle. Zum anderen bedeutet Fixierung Beständigkeit gegenüber Desorption, also Herauslösen durch Lösemittel. Diese können nun wiederum organischer Natur sein, dann besteht eine praktische Relevanz zu den Prozessen der Zurichtung, des Verklebens und auch der chemischen Reinigung. Aber auch die Desorption durch das Lösemittel Wasser ist von Bedeutung: So z. B. für die Waschbarkeit von Leder, die Schweißechtheit usw.

Unter dem Begriff des "Extrahierbaren" ist nicht allein fettende Substanz im Leder zu verstehen, sondern die Summe aller aus dem Leder durch Lösungsmittel, speziell Dichlormethan oder Petroläther, extrahierbarer Substanzen. Neben der durch Dichlormethan oder Petroläther extrahierbaren fettenden Substanz enthält das Leder noch Fettungsmittelanteile, die durch die vorgenannten Lösungsmittel nicht extrahiert werden und als "gebundenes Fett" bezeichnet werden. Dieses sogenannte "gebundene Fett" lässt sich analytisch oft nicht erfassen. Es existiert zwar in der Literatur eine

Methode zur Bestimmungen des gebundenen Fettes im Leder, die darauf beruht, dass man durch alkalische Hydrolyse die Ledersubstanz abbaut und dann aus dem angesäuerten Hydrolysat das frei gewordene Fett ermittelt (Küntzel-Methode). Versuche, das „gebundene Fett“ direkt nach Zerstörung des Leders zu bestimmen, sind zum Scheitern verurteilt, weil viele der modernen Fettungsmittel entweder durch Säurehydrolyse zerstört werden oder durch die Hydrolyse nicht angegriffen werden und - wasserlöslich - auch nicht mit Äther ausgeschüttelt werden können. Durch die Hydrolyse mit Alkali muß nicht nur eine Auflösung der Bindung zwischen Fettungsmittel und Leder erfolgen, sondern auch eine Abspaltung der funktionellen Gruppen aus dem Fettungsmittelanteil, wenn sich der vom Leder entbundene Fettungsmittelanteil beim Ausäthern des Hydrolysats im Äther lösen soll, denn vollständige Auflösung findet nur statt, wenn Gelöstes und Lösungsmittel entweder beide polar oder beide unpolar sind [110, 111, 112].

Durch Extraktion mit polaren Lösungsmitteln können weitere Anteile des Fettungsmittels aus dem Leder herausgelöst werden. Nach Leberfinger [13] wird durch Dichlormethan nur der emulgierte Anteil gelöst, Butanol dagegen erfaßt den emulgierend wirkenden Anteil eines Fettungsmittels, soweit er nicht komplex an das Chrom im Leder gebunden ist.

Die Extraktion mit Dichlormethan zeigt direkte Proportionalität zwischen extrahierbarem Anteil und Neutralölgehalt. Herfeld und Schmidt [113] haben bereits früher darauf hingewiesen, dass das „gebundene Fett“, d. h. die mit Dichlormethan nicht zu extrahierende fettende Substanz, eine Funktion der Emulgatorzahl (nach Panzer-Niebuer) ist und mit ihr zunimmt. Trägt man das Verhältnis von nicht Extrahierbarem zu Extrahierbarem gegen den Emulgatoranteil des Lickers graphisch auf, so erhält man in sehr guter Näherung eine Gerade, die erst oberhalb eines Emulgatorgehalts von ca. 80 % vom linearen Verlauf abweicht. Bei einem Vergleich verschiedener Lickeröle hingegen ergibt diese Kennzahl einen stetigen Funktionsverlauf [13].

Plapper [114] erklärt, dass die Nichtextrahierbarkeit der Fettstoffe nicht nur auf die Bindung an die Ledersubstanz, sondern auch auf die zumeist geringe Löslichkeit dieser Verbindungen in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Dichlormethan usw., zurückzuführen ist. Die Verteilung des sulfierten

Emulgatoranteils ist im Lederquerschnitt vegetabilisch gegerbter Leder erheblich gleichmäßiger als im chromgegerbten Leder. Die Außenschicht des chromgegerbten Leders enthält einen höheren Anteil der sulfierten Emulgatoranteile. Dies konnte durch Verwendung radioaktiv markierter Emulgatoranteile bei der Lickerfettung festgestellt werden. Nach Heyden, Plapper und Sauerwein [115] sind die sulfierten Anteile von Fettungsmitteln in grundsätzlich gleicher Weise im Leder gebunden und verteilt wie die anionischen Netzmittel, Dispergiermittel und Emulgatoren. Die Prüfung der Fettverteilung wurde in einem Ringversuch zehn verschiedener Laboratorien nach der Zerlegung des Leders in vier Schichten und Bestimmung der extrahierbaren Anteile nach Heyden durchgeführt [111]. Die gefundene Menge an extrahierbarem Fett wird in Prozent der vom Gesamtleader aufgenommenen Fettmenge ausgedrückt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass in erster Annäherung die relative Fettverteilung über den Lederquerschnitt unabhängig von der Menge des insgesamt aufgenommenen Fettes gleich sein wird. Die Verteilung von jeweils sulfatiertem und sulfiertem Fisch- und Spermöl sowie Chloralkansulfonaten in Chromrindleder wurde von Hollstein [116] mit und ohne anionischer Nachgerbung vor der Fettung differenziert nach extrahierbaren und nicht extrahierbaren Anteilen untersucht. In allen Fällen wird hier bestätigt, dass die Verteilung des nicht extrahierbaren Fettes viel homogener ist, als die des extrahierbaren Fettes. Sehr auffällig und grundlegend ändert sich seine Verteilung bei der Fettung des nicht nachgegerbten Leders: Sie wird praktisch gleich der des extrahierbaren Fettes.

4.5 Einfluß der Fettung auf die Ledereigenschaften

Weichheit und permanente Faserisolierung sind die Ledereigenschaften, die überwiegend das Hauptziel der Fettung sind. Daneben werden zusätzliche Nebenwirkungen auftreten, welche die Qualität des Fertigleders sowohl in positiver als auch in negativer Richtung beeinflussen können. Hierzu gehören Festigkeitseigenschaften, Gebrauchseigenschaften, Fettflecken, Fettausschläge, Verklebbarkeit, Lichtechtheit, Alterungsbeständigkeit und Entflammbarkeit. Andere von der Fettung beeinflussbare Gebrauchseigenschaften sind die Wasseraufnahme, das Wärmeleitvermögen, die elektrische Leitfähigkeit und die Schweißechtheit. Die Weichheit steht meistens bei der Beurteilung der Lederqualität in Zusammenhang mit Schmalzigkeit des Griffes, Lockerheit, Losnarbigkeit und Fülle des Materials.

Reich und Oertel [86] haben sich mit der Frage, welche Mindestmenge an Fett gewährleistet Weichheit und Fülle oder Erhalt optimaler Strukturelementisolierung und -beweglichkeit, auseinander gesetzt. Es wurde eine große Anzahl entsprechend weicher und voller, handelsüblicher Chromoberleder auf Fettgehalte untersucht. Nach den Autoren liegt ein offenbar ausreichender Fettgehalt bei optimaler Steuerung der klassischen Lickerfettung mit handelsüblichen Lickerölen und aller genannten Einflußfaktoren bei 8 %. Umfangreiche Versuche über die bekannte Trenn- und Gleitwirkung von Silikon wurden durchgeführt. Es gelang, bei Rindoberleder mit Fettgehalten im Bereich von 3 - 5 % zu befriedigender Weichheit zu kommen. Bei der Modifizierung der Lickerfettung in Schweinsledersortimenten [117] wäre durch ein Silikonölangebot von 0,3 % auf Falzmasse die Einsparung von 30 % der ursprünglich angebotenen Menge von einem handelsüblichen Lickerprodukt möglich.

Neutralisierte Chromleder ohne Nachgerbung wurden mit ca. 20 % Naturfett (Überschuß) bei 50 °C mehrere Stunden gefettet, anschließend mit Methylenchlorid extrahiert und die Weichheit nach Wiederbefeuchten und Trocknen beurteilt [87]. Die Autoren Heidemann und Plikas hatten die Vorstellung, mit Anwendung eines größeren Überschusses von Fett eine besonders gute Penetration und Verteilung innerhalb des Fasergefüges herbeizuführen. Die Versuche zeigten, dass unter diesen Prüfbedingungen das Leder, das 1-2 % Restfett enthält, noch eine respektable Weichheit behält. Es sind sogenannte permanent weiche Leder. Erst wenn man diesen Rest mit Butanol/Ammoniak entfernt, geht dieser Zustand verloren.

Es wird darauf hingewiesen, dass zur Bildung einer monomolekularen Schicht auf den Lederfasern nur 0,5 % Alkenylbernsteinsäure ausreichend sind. Tatsächlich sind aber zur Herstellung eines wasserfesten Leders 5-10 % Alkenylbernsteinsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht, erforderlich oder 10-20 %, bezogen auf die Narbenschicht, in der die Hauptmenge abgelagert wird [118].

Die Beständigkeit des Fertigleders gegenüber mechanischen Belastungen unterschiedlichster Art, seine Festigkeit also, hängt von einer Vielzahl von Parametern in verschiedenem Maße ab. Besonders bei dünnen Ledern, hergestellt aus starken Spalten von Rindshäuten, ist die Reißfestigkeit eine limitierte Größe. Hollstein [119] berichtet von vielen Literaturquellen und stellt fest, dass die Fettung wohl eine gewisse, sicherlich

aber keine bestimmende Rolle spielt. Den Vorarbeiten der Wasserwerkstatt, der Gerbung und Nachgerbung kommt zweifellos eine größere Bedeutung zu. Die eingesetzte und vom Leder aufgenommene Menge an fettenden Substanzen übt gewöhnlich einen stärkeren Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften aus als deren Art und Zusammensetzung. Ohne jeweils zusätzlich die Art des verwendeten Fettungsmittels zu variieren, zeigen viele experimentelle Untersuchungen generell eine Zunahme der Festigkeiten mit dem Fettgehalt. Ausführliche Veröffentlichungen über den wesentlichen Einfluß der Fettung auf die Lederfestigkeit sind in der Literatur zu finden [107, 120, 121, 122]. Schon 1957 hat Pomeroy [123] bemerkt, dass 1 % Fett genügt, um das Kraft-Dehnungsverhalten (Reißfestigkeit, Bruchlast und Bruchdehnung) des Leders zu verbessern. Ein Angebot von 3 % Fettungsmittel bringt nach Schuttleworth [124] die größte Wirkung auf die Reißfestigkeit. Optimale Emulgatoranteile von 65-75 % in Fettlickerformulationen werden für die bessere Fettaufnahme und Förderung der Festigkeitseigenschaften angegeben [125].

Man kann Leder wasserabweisend imprägnieren oder durch Einlagerung von hydrophilen Stoffen wasserdicht machen. Die Wirkung verschiedener Emulgatoranteile von Fettstoffen in bezug auf das Verhalten des Leders gegen Wasser (Wasseraufnahme, Maesertest und Benetzbarkeit) bei verschiedenartig gegerbten Ledern ist sehr unterschiedlich und bei reinen Chromledern sind die Unterschiede deutlicher ausgeprägt als bei vegetabilisch-synthetisch gegerbten Ledern. In jedem Fall verhalten sich komplexaktive Emulgatoren in dieser Beziehung sehr günstig [106, 114], so dass das Verhalten des Leders gegen Wasser so stark verbessert wird, dass man in einigen Fällen sogar Imprägniereffekte erhalten kann. Größere Mengen anionischer Emulgatoren führen bei rein chromgegerbten und kombiniert gegerbten Ledern meistens zu stärkerer Wassersüffigkeit [126]. Nichtionische Emulgatoren, Partiellester von Polyalkoholen, häufig als W/O-Emulgatoren bezeichnet, wirken bei geringer Wasseraufnahme quellend. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der imprägnierenden Nachbehandlung von Leder zur Verbesserung der Wasserdichtigkeit [127].

Wasserdampfdurchlässigkeit und -speicherungsvermögen werden auch durch die Fettung mitbestimmt und sind wichtige Eigenschaften für den Gebrauch von Polster-, Bekleidungs- und Oberleder. Dabei führt z. B. die Fettung mit Polymerfettungsmitteln im Vergleich mit sulfiertem Fischöl und synthetischen Fettungsmitteln zu einer höheren

Wasserdampfdurchlässigkeit [120]. Versuche zur Hydrophobierung [128] zeigen, dass die Wasseraufnahme bei der Lösungsmittelimprägnierung geringer zu sein scheint, als bei hydrophobierender Fettung, umgekehrt ist aber die Wasserdampfdurchlässigkeit ganz entschieden größer als bei der hydrophobierenden Fettung. Über den Mechanismus der Lederhydrophobierung wird berichtet [129]. Linearer entgegengesetzter Zusammenhang zwischen Wasser- und Fettgehalt (Extraktion mit Dichlormethan) wird von Reddie [130] nach der Fettung von Wet-blue mit einer Emulsion von Spermöl und Natriumlaurylsulfat festgestellt.

Über den Zusammenhang des viskoelastischen Zustandes der Haut mit der Weichheit und Lose in der Struktur des Leders diskutieren Vaculik und Heidemann [131]. Die Viskoelastizität bleibt auch beim Leder, vor allem wenn es gut gefettet ist, erhalten. Die bleibende Verformung wird anhand der sich ausbildenden Hysteresekurve bei Zugexperimenten dargestellt. Die Größe der „Öffnung“ der Hysterese ist ein sehr eindrucksvolles Bild der Auflockerung der Struktur und der freien Beweglichkeit der Faser. Wenn diese Auflockerung zu weit getrieben wird, führt das zu einem unerwünschten Zustand des Leders. Die exzessive mechanische Belastung des Leders bei der Fettung, oder in nachfolgenden Prozessen der maschinellen Bearbeitung des getrockneten Leders, kann auch zur Lose im Kollagenfasergeflecht führen. Alexander, Covington und Stosic [132] zeigen die Effekte der Milldauer auf die Qualität von Polsterleder. Nach Messungen der Weichheit (Gauge Test) und Lose (Satra Test) in einem Zeitraum von 4 h ist kein Vorteil bei der mechanischen Bearbeitung oberhalb 90 Minuten zu erkennen, wobei *over-stressing* des Leders mit steter Steigerung der Löslichkeit entsteht. Die direkte Korrelation des Feuchtigkeitsgehaltes und der Lederweichheit wird dabei auch gezeigt. Die Autoren weisen auf der Basis von REM-Aufnahmen auf die Bedeutung der Kalkbehandlung und der Fettung für die Weichheit des Leders hin. Auch Effekte der Komponenten herkömmlicher Fettlickerformulationen und Effekte der Temperatur bei der Fettung mit sulfatierten und sulfierten Fischölen und sulfatierten und sulfierten synthetischen Ölen auf die Ledereigenschaften werden untersucht. Die Steigerung der Weiterreißfestigkeit mit der Lederweichheit wird dargestellt.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Ledern hat vor allem für die Beurteilung der Bekleidung des Menschen, vom Schuh bis zur Oberbekleidung (auch für den Sektor der Sicherheits- und Schutzkleidung), große Bedeutung. Es sind Eigenschaftsbestimmun-

gen, die in den Bereich der Trägerhygiene gehören, die aber noch nicht die nötige Beachtung gefunden haben [133]. Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Pelzfellen [134] und Chromledern wurden schon früher durchgeführt [135, 136]. Stather und Schöpel [136] zeigen, dass unter vergleichbaren Verhältnissen chromgare Leder eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen als lohlgare Leder. Weiterhin wurde gefunden, dass die Wärmeleitfähigkeit vor allem von den Porositätseigenschaften des Materials abhängig zu sein scheint, wobei Feuchtigkeitsgehalt, Fettgehalt und Gerbart eine nicht unwesentliche Rolle spielen. Zum Einfluß des Fettgehaltes zeigt sich, dass die ungefetteten lohlgaren Unterleder bzw. die relativ gering fetthaltigen Blankleder niedrigere Wärmeleitfähigkeiten aufweisen als die stark gefetteten Geschirrleder. Noch deutlicher tritt dieser Fetteinfluß beim Vergleich der chromgaren Oberleder (mittlere Wärmeleitfähigkeit 0,063) mit den stark gefetteten Chromsohlledern, die mittlere Wärmeleitfähigkeiten von 0,145 aufweisen, hervor. Um diesen Einfluß eindeutig zu klären, wurden einige Fahlleider, Chromsohlleder und Chromoberleder im normal gefetteten Zustand und nach Entfettung hinsichtlich ihrer Wärmeleitfähigkeit gemessen. In allen Fällen tritt nach Entfettung eine Verminderung der Wärmeleitfähigkeit ein. Entsprechend ist mit zunehmendem Fettgehalt stets eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit verbunden.

Nach Plapper [106] sollten unter dem Begriff "Fettstoffe" nicht nur der chemisch engbegrenzte Begriff "Fett" - d. h. Glycerinester von Gemischen mehr oder weniger ungesättigter Fettsäuren - verstanden werden, sondern prinzipiell alle Substanzen, die Leder weich machen können. Bereits 1962 stellte Heyden [73] fest, dass die chemische Struktur der emulgierenden Anteile bei der Fettung eine größere Rolle spielt als die Art des Neutralöls. Die Emulgatoren haben bei der Lederfettung nicht nur die Bedeutung, Fett in eine wasserlösliche Form zu bringen, sondern sie sind nach dem Autor zu Mitteln geworden, durch die sich der Ledercharakter entscheidend beeinflussen lässt. Die Emulgatoren können diesen Einfluß ausüben, weil sie als polare Verbindungen Bindungen zur gegerbten Kollagenfaser eingehen. Bei der intensiven Beschäftigung mit sehr verschiedenartig aufgebauten Fettlickern schälte sich heraus, dass die Ledereigenschaften durch den Emulgatoranteil des Lickers stärker beeinflusst werden als durch das Neutralöl. Festigkeit und Dehnbarkeit des Leders werden durch die Relation von Emulgator zu Neutralöl stärker beeinflusst als durch die Art des Neutralöles, gleichgültig, ob es sich um tierisches, pflanzliches oder Mineralöl handelt [137]. Mit wachsendem Emulgatoranteil wird bis zu einem gewissen Maximum die Zugfestigkeit, Elastizität und Weich-

heit der Leder größer. Während größere Mengen anionischer Emulgatoren zu weichen, aber leicht losnarbigen Ledern und im Extremfalle zu Färbeschwierigkeiten führen können, fällt bei Verwendung nichtionogener Emulgatoren besonders die Festnarbigkeit bei guter Weichheit der Leder ins Auge und Färbeschwierigkeiten treten nicht in Erscheinung. Mischungen spezieller anionischer mit nichtionogenen Emulgatoren verhalten sich besser als anionische Emulgatoren allein und sind besonders für nachgegerbte Leder häufig geeigneter [126]. Die Kompositionen für gut weichmachende Effekte durch anteilig hydrophobe und hydrophile Komponenten der Fettungsmittel könnten theoretisch gedeutet werden, indem hydrophobe Körper zwischen hydrophoben Kontaktstellen der Proteine und hydrophile zwischen hydrophilen Kontaktstellen fasertrennend treten.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Materialien

Über die verwendeten Materialien zur Probenherstellung, Sulfobernsteinsäureester (Sulfosuccinat), Gerbstoffe, Fettlicker und Hilfsstoffe, Wet-blue und Hautpulver wird nachstehend berichtet.

5.1.1 Sulfobernsteinsäureester (Sulfosuccinat)

Die allgemeine Strukturformel und Spezifikation der Natrium-Salze von Mono-Sulfosuccinaten auf der Basis von Fettalkoholen der Kettenlänge C_{10} , C_{14} und C_{18} ethoxyliert (mit 3 mol Ethylenoxid (EO)) und nicht ethoxyliert, die in den Experimenten eingesetzt wurden, sind in der Abb. 5.1 bzw. Tabelle 5.1 dargelegt. Die Sulfosuccinate wurden von der chemischen Fabrik Zschimmer & Schwarz als Probe-Muster hergestellt. Herstellerangaben zu den verwendeten Fettalkoholen für die Synthese der oben genannten Mono-sulfosuccinate befinden sich in der Spezifikation der Tabelle 5.2.

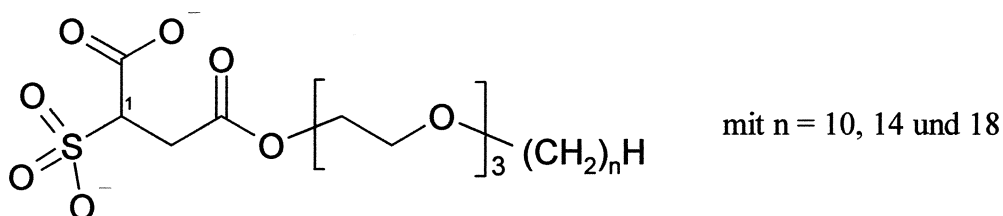


Abbildung 5.1: Allgemeine Strukturformel von Mono-Sulfosuccinaten

Tabelle 5.1: Spezifikation der Mono-Sulfosuccinate

Sulfosuccinate	Wasser [%]	Organisches SO_3 [% bez. auf Trockensubstanz]
C_{10} -Fettalkohol-Sulfosuccinat, Na-Salz	37,2	15,2
C_{14} -Fettalkohol-Sulfosuccinat, Na-Salz	40,6	13,4
C_{18} -Fettalkohol-Sulfosuccinat, Na-Salz	40,4	12,7
C_{10} -Fettalkohol-3 EO-Sulfosuccinat, Na-Salz	38,7	12,9
C_{14} -Fettalkohol-3 EO-Sulfosuccinat, Na-Salz	37,6	11,6
C_{18} -Fettalkohol-3 EO-Sulfosuccinat, Na-Salz	36,1	9,9

Tabelle 5.2: Spezifikation der Fettalkohole für die Synthese der Mono-Sulfosuccinaten

Fettalkohol	Chemische Bezeichnung	Name	Zusammensetzung [% Gewicht]
C ₁₀ H ₂₁ OH	1-Decadecanol	Decylalkohol	min.: 98
C ₁₄ H ₂₉ OH	1-Tetradecanol	Myristylalkohol	min.: 98,5
C ₁₈ H ₃₇ OH	1-Octadecanol	Stearylalkohol	min.: 98

Die Sulfobernsteinsäureester - auch Sulfosuccinate genannt - gehören zu einer wichtigen Gruppe anionaktiver Tenside vom Sulfonat-Typ. Das hohe Netzvermögen dieser Ester wurde 1933 erkannt [138]. Durch laufende Weiterentwicklung sind ihre Eigenschaften und Herstellungsverfahren verbessert worden. Die Ester der Sulfobernsteinsäure mit Fettalkoholen mit gerader oder verzweigter Kohlenstoffkette haben in steigendem Maß Bedeutung als Netzmittel gewonnen. Solche oberflächenaktiven Stoffe sind als Aerosole (American Cyanamid Co.) und Rapidnetzer (BASF) im Handel [139]. Durch Veränderung der Substituenten der Carboxylgruppen entstehen eine Reihe weiterer Netzmittel. Die Dialkylester mit Alkoholen mittlerer Kettenlänge (6-9 Kohlenstoffatome) sind gute Netz-, Emulgier- und Dispergiermittel. Die Mono- oder Halbestere der Sulfobernsteinsäure sind Wasch- und Reinigungsmittel mit guter Hautverträglichkeit, die ebenso wie die zusätzlich fungiziden und bakteriziden Alkanolamidderivate in kosmetischen Erzeugnissen, als Polymerisationsemulgatoren sowie in Textil- und Lederhilfsmitteln Verwendung finden [140].

Die Anlagerung von Natriumbisulfit an die neutralen Ester ungesättigter zweibasischer Carbonsäuren, z. B. der Maleinsäure, führt zu Salzen von Alkylsulfocarbonsäureestern. Die Grundreaktion sieht die Veresterung von Olefindicarbonsäuren von verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht an einer oder beiden Carboxylgruppen mit Alkoholen vor. Die Doppelbindung der Dicarbonsäure wird dann durch Anlagerung von Bisulfit oder Metabisulfit beseitigt, wobei der entsprechende Ester der gesättigten Sulfodicarbonsäure entsteht.

Nach Gawalek [141] muß beim Einsatz von Maleinsäure der zur Veresterung vorgesehene Alkohol im Überschuß angewendet werden. Für Maleinsäureanhydrid genügen zur vollständigen und schnellen Veresterung die molaren Alkoholmengen mit dem üblichen Veresterungskatalysator - Schwefelsäure, Amidosulfonsäure und der gleichen. Es

ist vorteilhaft, inerte Verdünnungsmittel mit einzusetzen, die dazu dienen können, das Reaktionswasser durch azeotrope Destillation zu entfernen. Die Synthese der Monoester hat sich als weitaus schwieriger erwiesen, als ursprünglich angenommen wurde. Nachstehend werden die Reaktionsgleichungen für die Synthese der Sulfobernsteinsäuremonoester aus Maleinsäureanhydrid gezeigt.

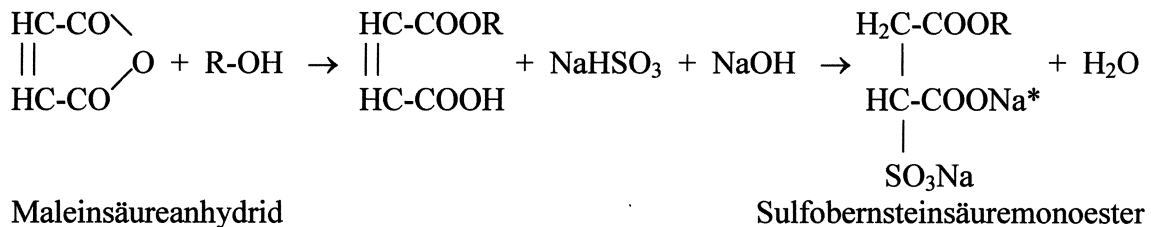


Abbildung 5.2: Synthese der Sulfobernsteinsäuremonoester
(bei Sulfobernsteinsäurediester wird an der Stelle von Na* eine andere Alkylgruppe eingeführt)

Die Eigenschaften der Sulfobernsteinsäureester können einmal durch Mono- oder Di-alkylierung und ferner durch die Variation der Alkohole selbst weitgehend beeinflusst werden. Die Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften einiger markanter Sulfobernsteinsäureester (Diamylsulfosuccinat, Diisobutylsulfosuccinat, Dihexylsulfosuccinat und Dioctylsulfosuccinat) [142] zeigt, dass mit zunehmender Anzahl C-Atome der Esteralkylgruppe die Wasserlöslichkeit sinkt. Die Verzweigung des Isobutylrestes wirkt sich löslichkeitserhöhend aus. Die Netzkraft nimmt mit sinkender Anzahl C-Atome der Esteralkylgruppen ab. Die Beständigkeit gegenüber hartem Wasser nimmt mit abnehmender Anzahl C-Atome der Esteralkylgruppen zu und wird um so besser, je kürzer oder verzweigter der Esteralkylrest ist. Dagegen verhalten sich die Sulfobernsteinsäureester bezüglich ihres Schaumvermögens umgekehrt. Hier zeigt der Dioctyl-Typ das beste Schaumvermögen. Sinkendes Molekulargewicht und Kettenverzweigung wirken sich schaummindernd aus.

Während die Sulfobernsteinsäurediester vorwiegend Netzmittel darstellen, weisen die Halb- oder Monoester eine gewisse Waschaktivität auf, die mit der Kettenlänge des Esters zunimmt.

Die Lauryl- oder Oleylmonoester wirken ähnlich waschaktiv wie die entsprechenden Alkylsulfate. Eine verbesserte Stabilität der Monoester wird erzielt, wenn man die zweite Carboxylgruppe mit niederen Alkoholen wie Methanol, Äthanol oder Butanol verestert. Mit zunehmender C-Zahl verschlechtert sich auch hier die Löslichkeit der

Monoester in Wasser. Sulfobernsteinsäuremonoester zeigen im pH-Bereich von 6 bis 8 gute Stabilität [143].

Die Fettalkohole gehören zu den wichtigsten Rohstoffen für die Produktion von Tensiden. Das sind die höheren Homologen des Methanols, Ethanols und Propanols. Sie können geradkettig oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein und die Hydroxylgruppe endständig oder mittelständig tragen, je nach Art ihrer Herstellung. Die Länge der Kohlenstoffkette liegt nach Hollstein [144] gewöhnlich zwischen C₁₀ und C₂₀.

An Stelle der primären Fettalkohole können auch oxethylierte Fettalkohole oder Alkylphenole sowie Fettsäureäthanolamine als Reaktionskomponenten bei der Herstellung von Sulfosuccinaten dienen.

Die Anlagerungsreaktion von Ethylenoxid an z. B. Fettalkohol, nachstehend dargelegt, kann nach Schönfeldt [145] formell in zwei Stufen eingeteilt werden, die stöchiometrisch folgendermaßen formuliert werden können.

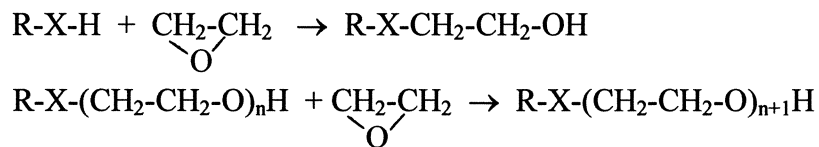


Abbildung 5.3: Anlagerungsreaktion von Ethylenoxid an Fettalkohol

Hier bedeuten –X-H eine polare Gruppe mit einem beweglichen Wasserstoffatom, z. B. eine Hydroxylgruppe, und R einen hydrophoben Rest, z. B. eine Alkylgruppe. In der ersten Stufe wird eine Hydroxyethylverbindung des Ausgangsmaterials gebildet, die sofort mit diesem um das Ethylenoxid gemäß 2. Formel zu konkurrieren beginnt. Es bildet sich ein statistisches Gemisch von Polymerhomologen. Die Reaktionen der beiden Stufen sind analog, der Unterschied zwischen ihnen ist durch den graduellen Unterschied in der Reaktivität der Gruppen –X-H und –O-H bedingt.

Die Oxethylgruppe ist der Träger der Hydrophilie bzw. der völligen Wasserlöslichkeit, welche die meisten substituierten Polyglykoether aufweisen. Die einzige endständige Hydroxylgruppe weist ein viel zu geringes Hydratationsvermögen auf, um die Wasserlöslichkeit dieser hochmolekularen Verbindungen hinreichend zu erklären.

Schönfeldt erklärt weiter die Hydratation von Ethylenoxid-Addukten auf Basis der Arbeiten von anderen Autoren. In wässrigen Lösungen lagern sich Wassermoleküle mit Hilfe von Wasserstoffbrücken an die Ethersauerstoffatome an. Hierbei tritt ein Wasserstoffatom des Wassers an ein freies Elektronenpaar eines Ethersauerstoffatoms. Die Addukte liegen in ihren wässrigen Lösungen als Oxoniumverbindungen (Abb. 5.4 (a)) vor. Zwischen Wasserstoffbrücke (I) und Oxoniumstruktur (II) (Fig. 5.4 (b)) besteht ein Übergang mit folgender geschätzter Gleichgewichtskonzentration:

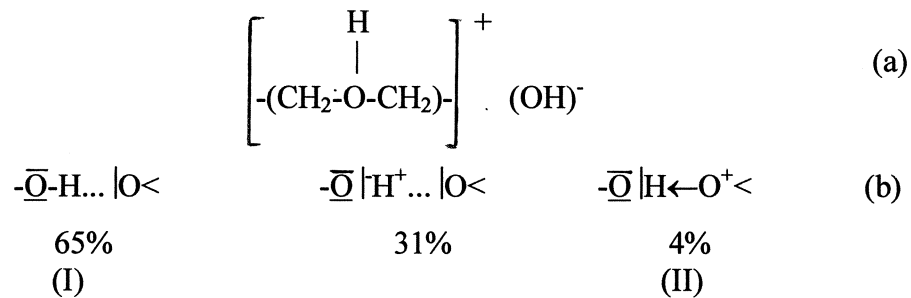


Abbildung 5.4: Hydratation von Ethylenoxid-Addukten
Oxoniumverbindungen der Ethylenoxid-Addukte in wässrigen Lösungen (a) und Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoffbrücke und Oxoniumstruktur (b) [145]

Die tensidischen Eigenschaften der Sulfobernsteinsäureester, besonders die der Verbindungen mit ethoxylierten Fettalkoholen (1 bis 3 Mole Ethylenoxid), sind als gut zu bewerten. Ethoxylierte Verbindungen als Alkylierungs- oder Veresterungskomponenten verstärken den hydrophilen Charakter und die Wasserlöslichkeit. Die Waschaktivität steigt allgemein mit der Kettenlänge und dem Ethoxylierungsgrad. Verschiedene Tests ergeben eine ungewöhnlich gut Hautverträglichkeit. Die Toxizität ist nur minimal [146].

Bei der Versuchsdurchführung dieser Arbeit wurde der chemische Sauerstoffbedarf der Sulfosuccinate mit dem Photometer SQ 118 der Fa. Merck nach der Vorschrift zu dem Küvettentest des Geräte-Herstellers [147] charakterisiert (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Chemischer Sauerstoffbedarf der Sulfosuccinate

Sulfosuccinat	CSB [mg/g GT]
C ₁₀ -Fettalkohol-Sulfosuccinat, Na-Salz	1.797
C ₁₄ -Fettalkohol-Sulfosuccinat, Na-Salz	2.482
C ₁₈ -Fettalkohol-Sulfosuccinat, Na-Salz	2.230
C ₁₀ -Fettalkohol-3 EO-Sulfosuccinat, Na-Salz	1.916
C ₁₄ -Fettalkohol-3 EO-Sulfosuccinat, Na-Salz	1.958
C ₁₈ -Fettalkohol-3 EO-Sulfosuccinat, Na-Salz	2.184

Mit geringerer Molmasse verringert sich der chemische Sauerstoffbedarf, was zumindest im Fall der C₁₀ ethoxylierten und nicht ethoxylierten Fettalkohole zu sehen ist. Auf die ökologische Bewertung von im Leder eingesetzten Produkten während der Naßzurichtung und dem damit verbundenen chemischen Sauerstoffbedarf sind bereits mehrere Autoren eingegangen [148, 149, 150]. Das Problem der chemischen bzw. biologischen Abbaubarkeit von Tensiden gewinnt Bedeutung, wenn der Auszehrungsgrad der Restflotte infolge der niedrigen Aufnahme im Leder gering wird, hauptsächlich im Fall des Überschußangebotes.

5.1.2 Gerbstoffe, Fettlicker und Hilfsstoffe

Chromgerbstoff, basische Chromsulfate:

- Handelstypisches Produkt: Basochrom 33
- Hersteller Völpke Montanwachs GmbH
- Spezifizierung: Unlöslicher Rückstand: 2 % máx.; Chromoxid: 25 %; Basizität: 33 %

Pflanzlicher Gerbstoff Mimosarindenextrakt, polyaromatischer kondensierter

Pyrochatechin-Gerbstoff:

- Handelstypisches Produkt: Seta SUN
- Hersteller: Seta S.A., Brasilien
- Analyse: 69,88 % Reingerbstoff (RG); 23,13 % Nichtgerbstoff; 0 % Unlösliches; 6,99 % Wasser (Bestimmung nach dem Filterverfahren der quantitativen Gerbstoffanalyse [151]).

Anionischer Fettlicker, Sulfonat eines synthetischen Öles:

- Handelstypisches Produkt: Pellastol ES
- Hersteller: Zschimmer & Schwarz GmbH & Co
- Spezifizierung: Aktive Substanz (AS) ca. 60 %

Hilfsstoffe: Natrium-formiat rein, Natrium-bicarbonat rein, Ameisensäure 85 %ig

5.1.3 Wet-blue-Leder

Wet-blue ist chromgares Leder in feuchtem Zustand. Bei den Versuchen kam Narbenspalte von Rind-Wet-blue in 1,6 mm Dicke mit 4,88 % Cr_2O_3 auf Gesamttrockensubstanz (GT) zum Einsatz. Zur Ausführung der Versuche mit Wet-blue wurden insgesamt 8 Croupous verwendet. Croupon oder Kernstück ist ein Teil der Haut aus der Rückenpartie [152]. Es geht vorn in den Hals (Schulter) über.

Die Croupon-Muster wurden durch statistische Probeentnahme gemäß Schreier und Meißner [153] in Lateinquadrate entweder für 4 oder 6 Versuchsvarianten bzw. in $4^2=16$ oder in $6^2 = 36$ Felder aufgeteilt. Die Aufteilung der Proben erfolgt so, dass sich die gleiche Versuchsvariante weder in vertikaler noch in horizontaler Reihe wiederholt (Abb. 5.5). Die Lederstücke wurden auf die Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ geschnitten, um eine gute Walkbarkeit im Faß und zugleich ausreichend Material für die Messungen zu gewährleisten.

A ₁	B ₂	C ₃	D ₄	E ₅	F ₆
D ₇	E ₈	F ₉	B ₁₀	A ₁₁	C ₁₂
F ₁₃	C ₁₄	A ₁₅	E ₁₆	D ₁₇	B ₁₈
B ₁₉	D ₂₀	E ₂₁	C ₂₂	F ₂₃	A ₂₄
E ₂₅	F ₂₆	B ₂₇	A ₂₈	C ₂₉	D ₃₀
C ₃₁	A ₃₂	D ₃₃	F ₃₄	B ₃₅	E ₃₆

Abbildung 5.5: Probeentnahme bei 6 Versuchsvarianten A, B, C, D, E und F in Lateinquadrate [153]

5.1.4 Hautpulver

Das Freiburger Hautpulver, schwach chromiert, ist ein vom Freiburger Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie hergestelltes Standard-Material. Das Hautpulver hat einen pH-Wert von 5,2 - 5,6 und enthält unter 0,5 % Cr_2O_3 . Die Analyse des Hautpulvers zu den Versuchen ergab einen Kollagengehalt von 81 % nach der Bestimmung des Hydroxyprolinegehaltes [154]. Der Wassergehalt wurde mit 13,26 % bestimmt [155]. In der Abb. 5.6 wird das Freiburger Hautpulver gezeigt.

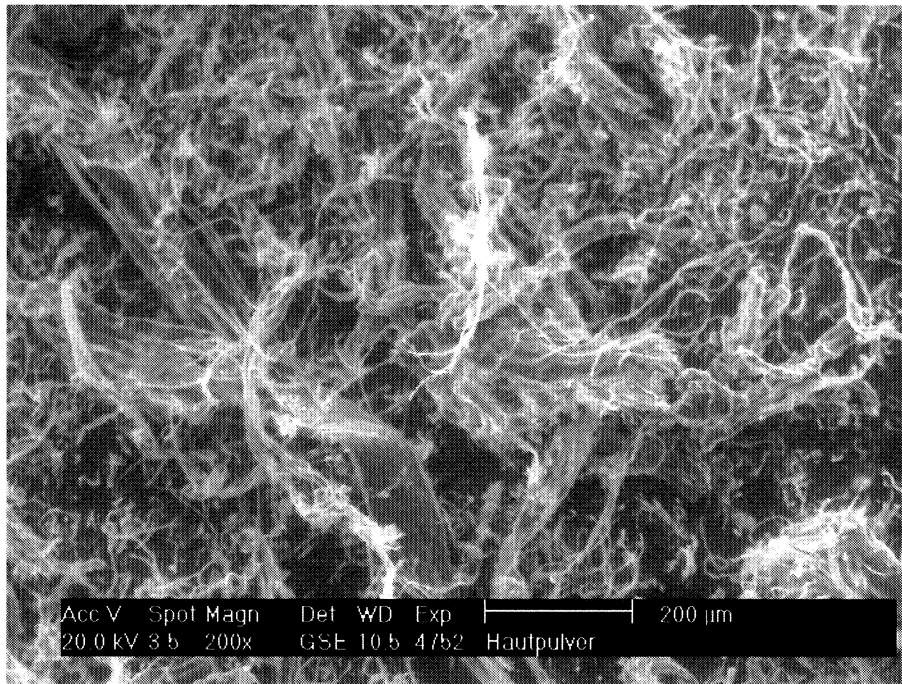


Abbildung 5.6: Schwach chromiertes (Freiberger) Hautpulver. REM-Aufnahme

Das Hautpulver wurde zur Analyse der Wirksamkeit eines Pflanzengerbstoffes im vergangenen Jahrhundert entwickelt [156]. Es ist stets für die gravimetrische Gerbstoffbestimmung von Pflanzengerbstoffen angewendet worden. Das Hautpulver ist als zerfaserte Lederhaut ein geeignetes Material zur Durchführung von Gerbversuchen. Küntzel [157] unterscheidet unchromiertes und chromiertes Hautpulver. Hautpulver soll eine gleichmäßige, feinfaserige, wollige Beschaffenheit besitzen und leicht benetzbar sein. Schwach chromiertes Hautpulver besitzt eine geringere Quellbarkeit und einen bedeutend niedrigeren Anteil an wasserlöslichen Bestandteilen als unchromiertes Hautpulver. Durch die feine Verteilung hat es eine sehr große Oberfläche der Fasern und dadurch eine sehr schnelle Wasseraufnahmefähigkeit. Das Hautpulver bietet im Gegensatz zu gewachsener Haut eine sehr gleichmäßige Verteilung der Gerbstoffe im Gerbprozeß, obwohl die aussagekräftigeren Kriterien der Lederbildung an strukturierter Haut nicht herangezogen werden können.

5.2 Applikation von Fettungsmittel

5.2.1 Fettung von Wet-blue

Die Lederstücke wurden nach der unten dargestellten Rezeptur behandelt. Die ersten Schritte, Broschieren, Waschen und Entsäuern, erfolgten bei den Lederstücken einer Versuchsreihe zusammen im „Dose-Faß“. Die markierten Lederstücke wurden dann für jede Versuchsvariante in getrennten „Wacker-Fässern“ gefettet und abgesäuert. Die Dosierung des Wassers und des Ent- und Absäurensmittels bezogen sich auf Falzgewicht des Wet-blue. Die Dosierung der Fettungsmittel bezog sich auf das Falzgewicht oder den Gesamttrockenrückstand (GT) [155] des Wet-blue. Zu jeder Versuchsreihe gehörte eine mit 0 % Einsatz von Fettungsmittel (Blindversuch). Ein Querschnitt eines Blindversuchsleder befindet sich in Abb. 5.7.

Rezeptur für die Fettung

	Bezogen auf das Falzgewicht des Wet-blue:	
Waschen	200 % Wasser 30°C	20 min, Flotte ab
	200 % Wasser 30°C	20 min, Flotte ab
Entsäuern	200 % Wasser 30°C	
	1 % Natrium-formiat	15 min
	0,5 % Natrium-bicarbonat	40 min, pH = 5,5
Spülen	200 % Wasser 50°C	
Fettung	200 % Wasser 50°C	
	x % Fettungsmittel	120 min
Absäuern	1 % Ameisensäure (1:10)	30 min, pH = 3,2 Flotte ab
Spülen	200 % Wasser 30°C	

Die behandelten Lederproben wurden auf Rahmen ohne Spannen aufgenagelt und bei Raumtemperatur 3 Tage getrocknet. Vor den Messungen erfolgte eine Klimatisierung über Nacht.

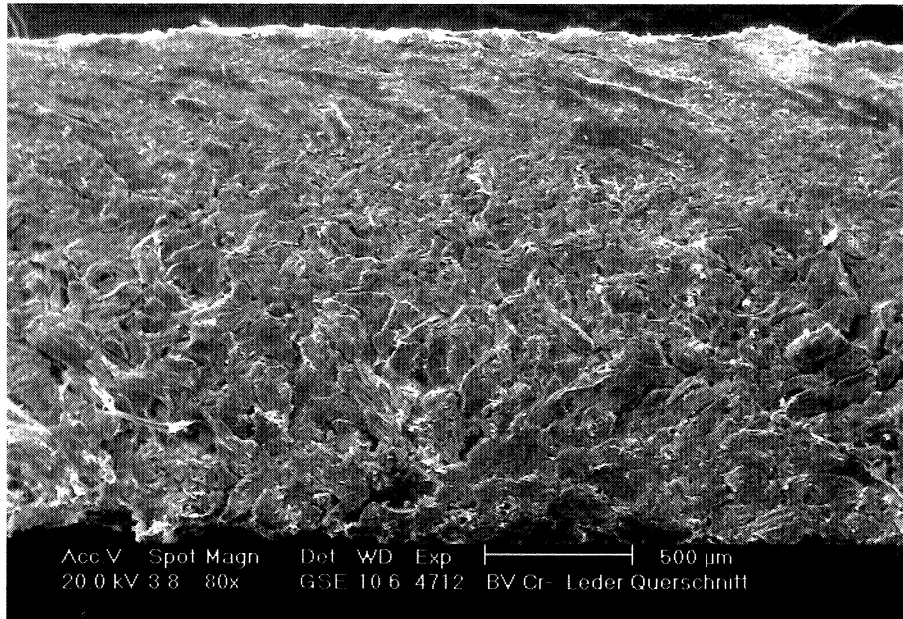


Abbildung 5.7: Chromleder, Querschnitt, REM-Aufnahme

5.2.2 Tablettentest

Nach der von Oertel 1997 entwickelten Methode „Tablettentest“ [158], wird das Hautpulver als standardisiertes Kollagen-Substrat zur Gerbstoffuntersuchung eingesetzt, bei dem die Bindungsphase im Gegensatz zur Haut nicht von der Diffusionsphase überlagert wird. Die Scheibe kann geeigneten Lederprüfmethoden unterzogen werden mit dem Vorteil, dass die Ergebnisse unabhängig von der Strukturbeschaffenheit der Haut werden.

Die Vorschrift für den Tablettentest lautet: 250 ml der wässrigen Lösung, die Gerbstoff oder Fettstoff (oder in anderen Fällen andere Produkte wie Hilfsmittel oder Farbstoffe) enthält, werden mit 1g Hautpulver in einem 500 ml - Zentrifugenbecher (h = 145 mm, d = 65 mm) mit Schraubdeckel in einem Horizontalschüttler bei 200 U/min geschüttelt (hier im Schüttel-Wasserbad SW-21C Julabo). Anschließend wird die Flotte mit dem suspendierten Hautpulver in einem Guß in den 250 ml - Glasaufsatz des Vakuum-Filtrationsgerätes GV 050/3 (Fa. Schleicher und Schüll) geschüttet. Zwischen dem Glasaufsatz und dem an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Saugkolben befindet sich ein PTFE-Zentrierring mit einem teflonisierten Lochsieb. Das Lochsieb dient als Filterunterstützung für das aufliegende Polyestergewebe (Maschenweite 60 µm). Nach dem Durchlauf von 150 ml Flotte wird die Teflon-Membran-Vakuumpumpe N 726.3 FT. 18 (Fa. KNF Neuberger) eingeschaltet (Abb. 5.8). Nach der Beendigung des Absaugvor-

ganges wird der Filterkuchen mit einem Schieber aus dem Glasaufsatz gedrückt und auf hartes Filterpapier gelegt. Bei Raumtemperatur wird 2 h abgelüftet und anschließend zwischen 2 Lagen harten Filterpapiers auf dem Arbeitstisch 24 h (Vegetabilgerbung) bzw. 72 h (Chromgerbung) getrocknet. Die obere Lage wird mit einem 500g - Gewicht belastet. Zwischen dem 500 g - Gewicht und dem Filterpapier befindet sich eine Glas-scheibe (DIA-Glas). Am nächsten Morgen werden die Scheiben in eine offene Petrischale gelegt und 24 h bei 50 % relative Feuchte und 23 °C klimatisiert. Aus dem Absaugverhalten sowie der Untersuchung der Scheiben und der Flotten werden Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Hautfaser während der Bindungsphase gezogen, die in ähnlicher Weise in der Haut ablaufen.



Abbildung 5.8: Filtrationsapparat zur Tablettenherstellung

Bei den Fettungsversuchen auf Chromgerbung wurde zuerst Hautpulver mit 6 % Cr_2O_3 bei 25 °C 10 min geschüttet. Die Lösung wurde bis 50 °C erwärmt und anschließend wurden, bezogen auf den Kollagengehalt des Hautpulvers, unterschiedliche Mengen der Fettungsmittel (Sulfosuccinate) dosiert und die Suspension bei 50 °C 10 min geschüttet. Die Tabletten (Scheiben) hatten Dimensionen von durchschnittlich 3,6 cm Durchmesser und 2,2 mm Dicke. Die Tabletten wurden verschiedenen Prüfungen unterzogen.

5.3 Bestimmungsmethoden und Geräte

Im Folgenden werden die benutzten Bestimmungsmethoden für Lederproben, Hautpulvertabletten und Tenside beschrieben:

- Tabletten: Biegesteifheit, extrahierbare Fettmenge, Fettaufnahme über Stickstoffgehalt nach Kjeldahl, REM-Untersuchung und isoelektrischer Punkt nach Messung des Zeta-Potentials;

- Sulfosuccinate: Oberflächenspannung und kritische Mizellbildungskonzentration der Tensidlösungen und Computer-Berechnungen zu Moleküldimensionen;
- Leder: Biegesteifheit, Kompressibilität, Dicke, Wasseraufnahme nach Kubelka, Wassertropfentest, elektrischer Durchgangswiderstand, Wärmeleitfähigkeit, Oberflächenenergie, mit Lösungsmitteln extrahierbaren Stoffe, Fettaufnahme über Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und REM-Untersuchung.

Biegesteifheit: Mit dem Softometer KWS Basic / Fa. Wolf - Messtechnik GmbH wurde die notwendige Kraft gemessen, um das Leder zu biegen. Bei den Prüflingen vom Leder der Größe $6 \times 7,5 \text{ cm}^2$ wurden die Biegekräfte 2 mal von der Narbenseite und 2 mal von der Fleischseite gemessen. Im Fall der Tabletten wurde für jede eine Messung durchgeführt. Die Biegesteifheit (in N/mm) wurde als Quotient der Biegekraft und der Lederdicke ausgedrückt. Je geringer die Biegesteifheit des Leders ist, desto weicher wird es.

Bei den Messungen werden die Probekörper in einer schwenkbaren Einspannvorrichtung positioniert und mittels Bedienknopf in die Meßposition geschwenkt, d. h. in einem Biegewinkel von 30° gegen einen geeichten Meßfühler gedrückt. Der Sensor reagiert auf die zum Biegen des Probekörpers notwendige Kraft, die vom Softometer digital angezeigt wird. Der Meßwert (wahlweise als Biegemoment, Biegespannung oder Biegekraft) erscheint nach etwa 5 Sekunden auf der Anzeige. Diese Kraft ist für den Werkstoff (Leder) von seiner Dicke abhängig, so dass die Biegesteifheit stets als Quotient aus mittels Softometer gemessener Biegekraft und Werkstoffdicke angegeben werden sollte [159, 160].

Die Weichheit des Leders wird vom Gerber in der Qualitätskontrolle subjektiv - Greifen in verschiedene Stellen des Leders - beurteilt. In Forschungsarbeiten wurde die Weichheit nach den Griff-Eigenschaften von Testpersonen mehrmals subjektiv ausgewertet [120, 122, 128, 161, 162]. Meßgeräte für die objektive Beurteilung der Weichheit sind außer dem verwendeten Softometer z. B. das *softness Gauge* [84, 132, 163] oder das Kompressibilität-Meßgerät [164].

Oberflächenspannung und kritische Mizellbildungskonzentration: Die Methoden zur Messung der Oberflächenspannung (σ) beruhen entweder auf der Untersuchung des Kräftegleichgewichtes zwischen der Oberflächenkraft und anderen mechanischen Kräften, oder auf der Beobachtung dynamischer Erscheinungen an der Oberfläche. Die

Oberflächenspannung der Tensidlösungen verschiedener Konzentrationen wurde mit Hilfe des Gerätes Processor Tensiometer K12 / Fa. KRÜSS, welches nach dem Prinzip der Wilhelmy-Platten- und Ringmethode arbeitet, bei 23 °C und 50 °C bestimmt. Diese beruht auf einer Kraftmessung an einer Platinplatte und nutzt folglich das Benetzungsgleichgewicht Festkörper (Platte)/Flüssigkeit (Probelösung) aus. Die konzentrierten C₁₈EO-Tensidlösungen oberhalb der cmc waren trüb. Sie wurden deshalb vor den Untersuchungen in der Tischzentrifuge Hettich Rotanta/T bei 3.800 rpm 15 min zentrifugiert, um Störungen durch ungelöste Partikel auf die Messungen zu vermeiden.

Unter Oberflächenspannung wird die Grenzflächenspannung von Festkörpern und Flüssigkeiten gegenüber der Dampfphase bzw. Luft verstanden [165]. Die Oberflächenspannung kommt dadurch zustande, dass auf die an der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Moleküle eine in das Flüssigkeitsinnere gerichtete Kraft wirkt, während die Moleküle im Inneren von allen Seiten gleiche Kräfte erfahren. Die Oberflächenspannung ist eine definierte Kraft pro Längeneinheit in der Oberfläche und hat die Dimension mN/m. Oberflächenarbeit bezeichnet man die Arbeit, die nötig ist, um unter reversiblen Bedingungen und bei isothermem Verlauf die Oberfläche zu bilden oder zu vergrößern.

Die Mizellbildung stellt ein typisches Volumenphänomen dar. Die Anreicherung der Tenside an der Phasengrenze (Flüssigkeitoberfläche) führt zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung. Die cmc wurde in den vorliegenden Experimenten graphisch über die Messung der Oberflächenspannung bestimmt. Bei der Auftragung der Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration wird in verdünnten Lösungen gewöhnlich eine Gerade erhalten und oberhalb der cmc wird die Oberflächenspannung konstant.

Oberflächenenergie: Die Lederflächenenergie wurde mittels Kontaktwinkelmessung der auf die Lederoberfläche aufgetragenen Flüssigkeiten (Wasser, Dijodmethan und Ethylenglykol) bestimmt. Es wurde das Kontaktwinkelmeßgerät Drop Shape Analysis System DAS 10 / Fa. KRÜSS und das dazugehörige Meßsystem des hängenden Tropfens und das Computer-Programm (DAS) verwendet. Aus den im Programm verfügbaren Datenbanken gehen polare, dispersive, saure und basische Anteile der Oberflächenspannung einer Reihe von Flüssigkeiten hervor.

Die Definitionsgleichung für die freie Oberflächenenergie ergibt sich aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für Systeme mit einer Grenzfläche. Die freie Oberflächenenergie ist bei fluiden Grenzflächen zahlenmäßig gleich der Grenzflächenspannung (Grenzflächenkraft pro Längeneinheit). Ist eine feste Oberfläche im System, so gilt diese Gleichsetzung nicht generell. Die spezifische Grenzflächenenergie kann zum Unterschied von der Grenzflächenspannung nicht als vektorielle Größe betrachtet werden [166]. Die Oberflächenenergie verursacht z. B. die Kugelgestalt einer Seifenblase und die Tropfenbildung. Die in der Oberfläche der Flüssigkeit wirkende Kraft strebt die kleinste Oberfläche bei gegebenem Inhalt, also eine Kugel an [167].

Extrahierbare Stoffe: Zur Bestimmungen von extrahierbaren Stoffen in Ledern und Tabletten wurden zerkleinerte Stücke aus den Lederproben bzw. mehrere Tablette zu einem Durchschnittsmuster von 5 g Gesamttrockenrückstand vereinigt, und diese mit dem Extraktionsgerät Soxtherm 2000 / Fa. Gerhardt nach zwei folgenden fraktionierten Extraktionen extrahiert:

Extraktion I: Dichlormethan und n-Butanol

Extraktion II: Dichlormethan, ammoniakalisches Butanol und Methanol/Chloroform (Folch).

Die Grundlage für die Auswahl dieser Extraktionskaskaden von Lösungsmitteln basiert auf vorhandene Arbeiten der Literatur, unten dargelegt. Die durchgeführten Untersuchungen wurden erst nach einer längeren Lagerzeit (mindestens 6 Wochen) durchgeführt, da die extrahierbare Fettmenge von den Lagerbedingungen abhängig ist [168, 169]. Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift des Geräte-Herstellers, wie folgend zusammengefaßt: Die Extraktionsbecher mit Siedesteinen werden 1 h bei 103 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und eingewogen. Ca. 5 g Probe werden in der Extraktionshülse eingewogen und mit Watte bedeckt. Die Hülse wird in den Lösungsmittelbecher eingesetzt und 140 ml Lösungsmittel werden zugegeben. Nachdem das Gerät komplett bestückt ist, werden die Becher auf die Heizplatte gefahren. Nach ca. 5 min beginnt das Lösungsmittel zu sieden, die Kochphase beginnt. Die Dauer der Kochphase beträgt - abhängig vom Probenmaterial - ca 30 min. Das Fett wird während dieser Zeit größtenteils in Lösung gebracht. Das im Kühler kondensierte Lösungsmittel tropft zurück in den Lösungsmittelbecher. Um eine Trennung zwischen Lösungsmittel und Extraktionshülse zu erhalten, lässt man das kondensierte Lösungsmittel nach Beendigung der Kochphase in einen Tank ablaufen. In der jetzt einsetzenden Extraktions-

phase wird mit ständig vom Kühler tropfendem Lösungsmittel die Probe ca. 80 min fettfrei gewaschen. Nach Beenden der Auswaschphase wird das restliche Lösungsmittel abgedampft, bis in den Extraktionsbechern fast nur noch Fett verbleibt. Die Extraktionshülsen werden aus den Lösungsmittelrückständen entnommen und die Becher bei 103 °C bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Fettmenge ergibt sich aus dem Gewichtsunterschied des Bechers [170].

Der Gehalt an aufgenommener fettender Substanz im Leder ist bei der Bestimmung des "Extrahierbaren" nicht allein die fettende Substanz im Leder, sondern die Summe aller aus dem Leder durch Lösungsmittel, speziell Dichlormethan, extrahierbarer Substanzen. Je nach Art des Extraktionsmittels werden nämlich mehr oder weniger der fettenden Bestandteile aus dem Leder extrahiert. Hollstein [171] teilt die Fettstoffe nach ihrer Fixierung in 4 Gruppen ein: 1) Durch Dichlormethan und ähnliche schwach polare Lösemittel extrahierbar; 2) Aufgrund der schlechten Löslichkeit in diesen Lösemitteln nicht extrahierbar, jedoch durch stärker polare; 3) Aufgrund unterschiedlich starker ladungsorientierter Bindungen durch diese Lösemittel nicht extrahierbar, jedoch durch stärker polare und 4) Aufgrund echter kovalenter Bindungen überhaupt nicht extrahierbar. In der Praxis bilden definitionsgemäß die Gruppe 1 die extrahierbaren, die Gruppen 2 und 3 die nicht extrahierbaren Fettstoffe an. Die Gruppe 4 spielt eine nur wenig entscheidende Rolle.

Fettende Substanzen, die z. B. in Dichlormethan unlöslich sind, können von diesem auch nicht extrahiert werden. Die Ausbildung dipolartiger Wechselwirkungen und Bindungen zwischen protonierten Amino- oder Iminogruppen des Kollagens und anionischen Emulgatorresten über elektrostatische Anziehungskräfte wird erst durch Substanzen mit hoher Dielektrizitätskonstante aufgehoben. Extraktion findet also erst durch stärker polare Lösemittel statt. Nach Leberfinger und Matschkal [13] wird das Leder nach der fraktionierten Extraktion mit Dichlormethan, n-Butanol und schließlich mit ammoniakalisch gestelltem Butanol im Falle anionaktiver Lickerfettungsmittel bzw. mit saurem Butanol im Falle kationaktiver Lickerfettungsmittel bis zur Erschöpfung extrahiert. Durch die Extraktion mit Dichlormethan wird das unpolare Fett und durch die Extraktion mit n-Butanol das polare Fett erfaßt. Durch den Zusatz von Ammoniak zum Butanol wird versucht, die Salzbindungen zwischen Fettungsmittelanion und Aminogruppen des Kollagens zu lösen.

Tardel [172] versucht, weitere Anteile des Fettungsmittels durch Extraktion mit anderen polaren Lösungsmitteln aus den bereits mit Dichlormethan behandelten Ledern herauszulösen. Trotz der Extraktion mit Dichloromethan und anschließend mit Butanol gelang es nicht, alles eingebrachte Fett zu extrahieren. Es wird auch nach der Folch-Methode gearbeitet, obwohl mit der hier verwendeten Lösungsmittelkombination Chloroform/Methanol keine wesentlich größeren Fettmengen extrahiert werden konnten. In den Lederproben wurden die emulgierenden Substanzen als eine Kombination aus Alkylsulfaten, Alkylarylsulfaten und nicht-ionischen Emulgatoren eingesetzt. Alkylsulfate und Alkylarylsulfate wurden am Chrom komplexartig gebunden und ließen sich nicht mehr extrahieren. Durch die Extraktion mit Dichlormethan werden im wesentlichen nur die neutralen, hydrophoben Bestandteile des Fettungsmittels sowie das Hautfett erhalten.

Heidemann und Plikas haben Chromleder mit je 20 % Tran, Olivenöl und Fischöl bei 50 °C gefettet und im Soxhlet stufenweise extrahiert [87]. Mit Dichloromethan wurden 26-44 %, mit Methanol/Chloroform 0,8-2,6 % und mit Butanol/Ammoniak 0,7-2,3 % extrahiert. Die gesamte extrahierte Fettmenge wird mit den Angeboten verglichen. Es wird stets etwas mehr extrahiert als eingesetzt wird. Nach den Autoren beruht dieser Unterschied auf kleinen Mengen von Naturfett. Mit dieser fraktionierten Extraktion werden somit alle Fette erfaßt. Andere Untersuchungen mit 20 % Alkylsulfaten in gleicher Weise gefettetem Leder ergeben ein völlig anderes Extraktionsverhalten. Im Falle von Dichloromethan werden nur 0,7-0,9 % extrahiert. Erst bei der Folch-Extraktion sinkt der Fettungsmittelgehalt drastisch auf 7,9-10,1 %. Bei der anschließenden Extraktion mit dem Butanol/Ammoniak werden noch erhebliche Fettmengen von 3,2-6,8 % extrahiert.

Bei der Folch-Methode wird durch den Zusatz von Methanol zu Chloroform die Polarität der Extraktionslösungsmittel erhöht, um die polaren Fettungsmittel zu extrahieren. Die Mischung Methanol/Chloroform siedet bei 54 °C. Das ist niedriger als reines Methanol (Kochpunkt 65 °C) oder reines Chloroform (Kochpunkt 61 °C). Die Dampfphase der Mischung besteht aus 13 Teilen Methanol und 87 Teilen Chloroform. Mit dieser Mischung wird das Fett extrahiert. Stamp [173] bestimmt die Fettgehalte von mehreren Proben von gefetteten Ledern (*garda leather*) nach zwei Methoden, aus dem Abbau der Hautsubstanz (nach Küntzel, S. 42) und mit der Folch-Extraktion. Die erhal-

tenen Fettgehalte sind ähnlich, wobei die Standardabweichung der Folch-Extraktion kleiner ist. Der Autor bemerkt, dass die Lösungsmittel-Extraktion einfacher ist.

Fettgehalt in der Lickerflotte: Die Bestimmung der fettenden Bestandteile der Muster von Sulfosuccinaten erfolgte nach der Seesand-Methode durch Vermischen des Rückstandes mit getrocknetem Seesand und erschöpfender Extraktion des Sand-Fett-Gemisches mit Lösungsmittel. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels bleibt ein Extrakt zurück, der die fettenden Bestandteile des Produktes enthält [174]. Hierbei wurden die Lösungsmittel gemäß der oben genannten Folge I und II der fraktionierten Extraktionen eingesetzt.

Über andere analytische Untersuchungsmethoden für grenzflächenaktive Stoffe in Wasser wird in der Literatur berichtet [175, 176, 177, 178]. Mit Hilfe einer auf Leitfähigkeitsmessungen basierenden Untersuchungsmethode [176] war es möglich, die Coulombsche und van-der-Waals Wechselwirkung zwischen Tensiden und Gelatine zu charakterisieren.

Hautsubstanz und Fettaufnahme: Die Fettaufnahme der Lederproben und der Tabletten wurde über die Masse-Bilanz verfolgt. Es wurden jeweils die Hautsubstanz (HS) über den Gesamtstickstoffgehalt [179] aus dem Gesamttrockenrückstand (GT = 100 %) [155] der gefetteten und ungefetteten (Blindversuch) Proben bestimmt. Der Gesamtstickstoffgehalt wurde mit dem Kjeldahl-Aufschlußapparat Gerhardt KI 8/16 / Fa. Gerhardt und dem Gerät zur Ammoniakbestimmung / Fa. VEB Jena^{er} Glaswerk bestimmt. Es wurden zuerst für den Blindversuch die Anteile von an Hautsubstanz begleitenden Stoffen, vorwiegend Chromiumoxid, berechnet. Daraus resultiert der Faktor f:

$$f = (100 - HS_{\text{Blindversuch}}) / HS_{\text{Blindversuch}}$$

Die Fettaufnahme F der gefetteten Probe ergab sich aus der Gleichung:

$$F = 100 - HS_{\text{gefettete Probe}} - f \cdot HS_{\text{gefettete Probe}}$$

Zeta-Potential und isoelektrischer Punkt: Der isoelektrische Punkt von Hautpulvertabletten wurde über Messung des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes ermittelt. 0,05 g Kollagenfaser wurden aus der Tablette entnommen und in 30 ml destilliertem Wasser durch Behandlung mit Ultraschall (1 min) suspendiert. Mit dem Gerät Partikelladungsdetektor Mütek PCD 02 / Fa. Mütek wurde das Zeta-Potential bestimmt. Der

pH-Wert der ursprünglichen Suspension wurde gemessen und dann variiert. Ermittelt wurde der isoelektrische Punkt aus dem Null-Punkt der Zetapotentialkurve.

Zeta-Potential (ζ -Potential) ist die Bezeichnung für die Galvanispannung im diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt-Lösung oder allgemein an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Phasen. Das Zeta-Potential ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen, das für deren elektrokinetische Erscheinung verantwortlich ist und wird deshalb auch als elektrokinetisches Potential bezeichnet [180]. Nach Schwuger [181] bleibt beim Massentransport in der Nähe der geladenen Grenzfläche stets eine dünne Schicht von Lösungsmittelmolekülen und gelösten Ionen in Ruhe. Zu den elektrokinetischen Effekten tragen jedoch nur die Potentiale an den sogenannten Scherflächen bei. Unter letzterer versteht man die Grenzfläche zwischen der unbewegten Lösungsmittelgrenzschicht und der Lösung, die sich relativ zur Grenzfläche bewegt. Das Zetapotential ist nun das Potential an der Scherfläche. Der für die Praxis wichtigste elektrokinetische Effekt ist die Elektrophorese. Hierunter versteht man die Wanderung elektrisch geladener Teilchen in einem elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden, an die eine Spannung angelegt ist.

Elektrischer Durchgangswiderstand: Der elektrische Durchgangswiderstand von Lederproben $10 \times 10 \text{ cm}^2$, vorher über Nacht im Klimaraum gelegt, wurde mit dem Präzisions-Widerstands-Meßgerät Milli-TO 2 gemessen [182]. Das Meßergebnis wird durch Division einer zwischen zwei Elektroden angelegten Gleichspannung von 500 V, die an zwei (gegenüberliegenden) Flächen des Probekörpers angebracht sind, durch die Stromstärke zwischen diesen Elektroden erhalten. Der elektrische Durchgangswiderstand wurde 1 min nach Anlegen der Spannung abgelesen.

Wärmeleitfähigkeit: Die Wärmeleitfähigkeit wurde aus dem Wärmefluß durch 4 Lederproben der Größe $7,0 \times 7,5 \text{ cm}^2$, quadratisch übereinander gelegt, die sich zwischen zwei wärmeleitenden Elementen befanden, berechnet. Es wurde das Meßgerät Heat-Flow-Meter 6705/000 / Fa. Ceast und Badflüssigkeit (Kälterthermostate, Wärmethermostate) / Fa. Lauda benutzt. Es handelt sich um ein thermisch isoliertes Modell, welches in seinem Inneren zwei strahlende Elemente enthält, die fähig sind, unterschiedliche, vorbestimmte Temperaturwerte zu erreichen. Die Wärmeleitfähigkeit (λ) wurde aus der Gleichung berechnet: $\lambda = K \times d$, wobei die Konstante aus der Gleichung:

$K = \phi / \Delta T$ erhalten wird, d ist die Probedicke, ϕ ist der Wärmefluß zwischen $\Delta T = T_2$ (größere Temperatur) - T_1 (kleinere Temperatur).

Dicke und Kompressibilität: Mittels eines modifizierten Dickenmesser [183] wurde die Dickenabnahme der Lederprobe der Größe $6 \times 7,5 \text{ cm}^2$ an fünf Punkte bei der Belastung mit einem Dorn von 1 mm Durchmesser bestimmt, und in Vergleich gesetzt zur mit dem normalen Tastendickermesser bestimmten Dicke. Hieraus wurde die Kompressibilität berechnet.

Wasseraufnahme nach Kubelka: Herausgestanzte kreisförmige Leder-Prüflinge mit 70 mm Durchmesser wurden zur Bestimmung der Wasseraufnahme nach Kubelka eingesetzt [184]. Unter gravimetrischer Wasseraufnahme Q ist die Massezunahme des Prüflings nach vorgegebener Lagerungsdauer (hier 2 h) in destilliertem Wasser zu verstehen. Die Q ist wie folgt zu berechnen: $Q = (m_w / m_p) \times 100 \%$. Wobei m_w die aufgenommene Wassermasse in $\text{g} \cong \text{cm}^3$ ist, da die Dichte des destillierten Wassers mit 1 g/cm^3 angenommen wird, und m_p ist die Masse des klimatisierten Prüflings in g.

Wassertropfenechtheit: Die Beurteilung der Benetzung erfolgte über Prüfung der Wassertropfenechtheit [185]. An mindestens 2 Stellen der Lederproben wurden jeweils 2 Tropfen destilliertes Wasser mittels Meßpipette aufgesetzt. Die Benetzung innerhalb 30min wurde erfasst, erfolgte bis 30 min keine Benetzung, war $>30 \text{ min}$ anzugeben. Das Leder ist benetzt, wenn der Tropfen die Strahlen einer Lichtquelle nicht mehr reflektiert.

Lichtmikroskopie: Oberflächen der Tabletten wurden mit dem Lichtmikroskop GSZ 2T/ Fa. Askania beobachtet.

Rasterelektronenmikroskopie: Die ausführlichen mikroskopischen Untersuchungen der Lederproben und Hautpulvertabletten wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop XL 30 ESEM / Fa. Philips durchgeführt. Die Proben wurden für die Aufnahme entweder mit Kohlenstoff bedampft oder mit Platin besputtert. Einige Hautpulvertabletten wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop RES BS 340 / Fa. Tesla untersucht. Hierzu wurden die Proben mit Gold besputtert.

In der Rasterelektronenmikroskopie rastert ein feingebündelter Elektronenstrahl (Strahldurchmesser $< 10 \text{ nm}$) die Probe Zeile für Zeile und Punkt für Punkt ab. Synchron zu

dieser Bewegung läuft der Elektronenstrahl einer Bildröhre. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf einen Punkt der Probe emittiert dieser Elektronen (Sekundärelektronen und zurückgestreute Elektronen). Mit der Elektronenausbeute wird die Helligkeit des zugeordneten Bildschirmpunktes gesteuert. Hohe Elektronenausbeute auf der Probe ergibt einen hellen Bildpunkt, geringe Elektronenausbeute ergibt einen dunklen Punkt. Dazwischenliegende Werte ergeben fein abgestufte Grautöne. Wegen des feingebündelten und annähernd zylindrischen Elektronenstrahls werden sowohl auf hohen als auch auf tiefen Stellen der Probe keine Punkte zur Elektronenemission angeregt. Dies erklärt die ausgezeichnete Tiefenschärfe der rasterelektronen-mikroskopischen Bilder [186].

Berechnungen der Dimension der Moleküle der Sulfosuccinate: Es wurde das Programm SYBYL (Tripos Inc.) genutzt. Nach Konstruktion der gestreckten Molekülform wurden Dynamik-Simulationen über einen Zeitraum von 10 ps (Intervallgröße 1 fs) für eine Temperatur von 300 K durchgeführt.

Spezifische Oberfläche, Dicke und scheinbare Dichte der Tabletten: Die Dicke der Tablette wurde an fünf Punkten mit einem Dickenmesser gemessen und die scheinbare Dichte wurde aus den Quotienten zwischen der Masse und dem Volumen der Tablette berechnet. Die spezifische Oberfläche wurde mittels Stickstoff-Adsorption mit dem Gerät „ASAP 2000“ / Fa. MICROMERITICS bestimmt. Die Tabletten wurden für die Messungen in ca. 14 Stücke geschnitten und die Probewinwaage wurde so angesetzt, dass eine „verfügbare“ Oberfläche von wenigstens $1 \text{ m}^2/\text{g}$ im Messgefäß vorhanden war. Die Oberflächen- und Porositätsbestimmung mit dem ASAP 2000 erfolgte in folgenden Schritten: Probenvorbereitung (Ausgasen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 3 h bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $< 10 \text{ mm Hg}$); Ermittlung der Probemasse; Bestimmung des Totvolumens mit Helium; Bestimmung des Sättigungsdruckes von N_2 ; Bestimmung der Isotherme (Adsorption und Desorption); Auswertung mittels Computer.

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach dem BET-Verfahren beruht auf der Ermittlung von Adsorptionsisothermen (Physisorption) für inerte Gase - Stickstoff, Argon oder Krypton - bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drücken. Die theoretischen Grundlagen stammen von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, woher die BET-Methode auch ihren Namen hat. Die Adsorptionsisotherme wird so aufgenommen, dass man wachsende Mengen eines Gases (Adsorptiv) auf den Festkörper (Adsorbens) einwirken lässt und die dazugehörigen Gleichgewichtsdrücke mißt. Die Gewichtszu-

nahme von x Gramm Adsorpt je Gramm Adsorbens ist ein Maß für die Adsorption bei dem dazugehörigen Druck p . Die Messungen sind bei konstanter Temperatur durchzuführen. Dadurch werden Adsorptionsisothermen erhalten. Das Ausmaß der Gasadsorption V (cm^3/g) in Abhängigkeit vom relativen Gasdruck p/p_0 ($p_0 = \text{Sättigungsdruck}$) wird graphisch dargestellt (V über p/p_0). $p/V(p_0-p)$ als Ordinate gegen p/p_0 als Abszisse aufgetragen, liefert die BET Gerade. Ihr Schnitt mit der Ordinate gibt $1/V_m C$, ihre Neigung ist $C-1/V_m C$. Daraus ergibt sich das Volumen V_m (Volumen des Gases, das gerade eine monomolekulare Bedeckung bewirkt) und der Parameter C , der ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv ist. Bei dem bekannten Durchmesser der als kugelförmige angenommenen Moleküle und ihrer aus der Volumenmessung bekannter Anzahl ergibt sich bei der vorausgesetzten monomolekularen Bedeckung die gesuchte spezifische Oberfläche in m^2/g [79, 80, 187, 188, 189, 190, 191].

Die vorerwähnten Berechnungen erfolgten bei den vorliegenden Untersuchungen automatisch. Über eine Reihe methodischer Erfahrungen, die bei der Anwendung der BET-Methode zu beachten sind, wurde vorab berichtet [80]. Dabei zeigt sich, dass Probemenge und -vorbereitung die Messwerte beeinflussen, und die Leistungsfähigkeit der BET-Methode bei den genannten Stoffen mit ihrer relativ kleinen spezifischen Oberfläche im Bereich von wenigen m^2/g , begrenzen. Durch umfassende Auswertung der ermittelten Ad- und Desorptionsisothermen (N_2) kann die Aussagekraft verbessert werden.

6 Ergebnisse

6.1 Gerb- und Fettungsversuche

Die Art der Gerbung (Vorbehandlung) der Proben für die Fettungsversuche wurde unter Einsatz von Chromgerbstoff und Mimosarindenextrakt beim Tablettentest über verschiedene Angebote in Vorversuchen festgelegt. Die Gerbstoffangebote bezogen sich auf den Kollagengehalt des Hautpulvers. Die Modifizierung des Kollagens bei der Lederbildung wurde über die Dicke, scheinbare Dichte und spezifische Oberfläche in Funktion vom Gerbstoffangebot bis zum Erreichen des Plateaus beobachtet. Die Ergebnisse der Abb. 6.1 und 6.2 resultieren aus der Prüfung von 10 Tabletten jeder Variante. Die Standard-Abweichungen sind in den Kurven eingezeichnet, sie sind aber nur für die Dicke bedeutsam und in den Abbildungen gut sichtbar.

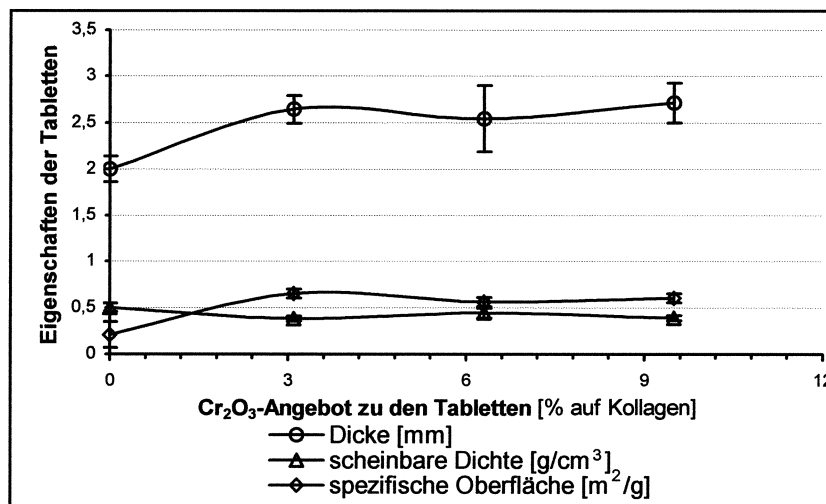


Abbildung 6.1: Einfluß des Cr₂O₃-Angebotes auf die Eigenschaften der Tabletten

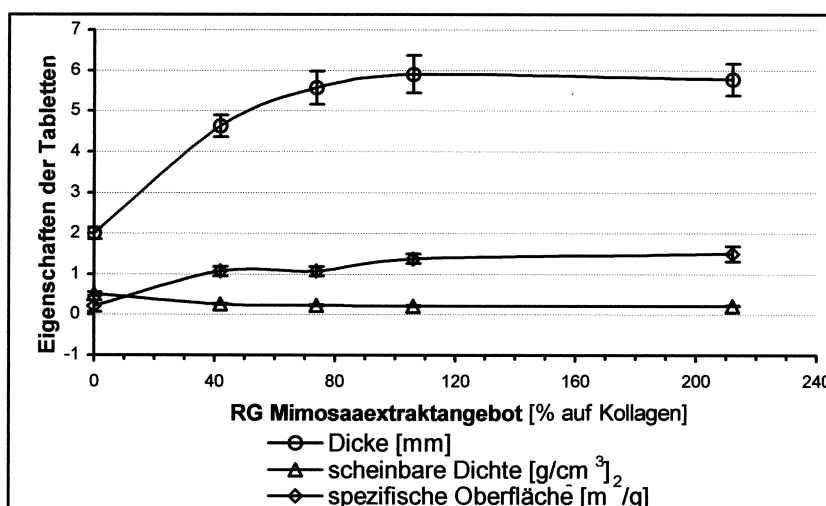


Abbildung 6.2: Einfluß des Mimosa-Angebotes auf die Eigenschaften der Tabletten

Die Änderung der oben genannten physikalischen Eigenschaften bei der Fixierung der Gerbstoffe weist auf die Verhinderung des Verkleben zwischen den Kollagenmolekülen hin, dadurch kommt es zur Erhöhung der Porosität. Bei der Chromgerbung steigt die Dicke und spezifische Oberfläche und sinkt die scheinbare Dichte schon bei einem 3 %-igen Cr_2O_3 -Angebot. Ein größeres Chromgerbstoffangebot ist aber in der Praxis üblich, dies begünstigt eine höhere Schrumpfungstemperatur des Leders. Eine Anzahl von Carboxylgruppen, potentielle Orte für die Chromfixierung, ist beim 3 %-igen Angebot noch frei. Daher scheint das 6 %-ige Angebot günstiger. Im Fall der Vegetabilgerbung wurde bis 106 % Reingerbstoff (RG) Mimosaextrakt ein wesentlicher Einfluß auf die Dicke, scheinbare Dichte und spezifische Oberfläche festgestellt. Weitere Ergebnisse über die Analyse der Konzentration von Restflotten zeigen, dass größere Mimosaextraktangebote von 212 % RG zur unerwünschten Senkung in der Relation Aufnahme/Angebot führen. Es wurden für die Fettungsversuche die Angebote 6 % Cr_2O_3 und 106 % RG Mimosaextrakt festgelegt. Die Diffusionsphasen der Chromgerbung und Vegetabilgerbung wurden in Blöße untersucht. Die Ergebnisse der ergänzenden Experimente der Diffusionsphase und Restflottenanalyse sind zum Teil veröffentlicht worden [192].

Stather und Pauligk [193] untersuchten die Gerbung mit Chromoxyd, Formaldehyd, pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen. Dabei interessierten aber damals zunächst nicht die Gerbstoffmengen, die zum Erhalt eines handelsüblichen Leders eingesetzt werden müssen, sondern vielmehr die Mindestmengen, die die grundlegende chemische und physikalische Veränderung der Haut im Sinne einer Lederbildung zu bewirken vermögen.

Bei der Behandlung von Hautpulver in wässriger Suspension und Verdichtung der Fasern (Kuchen der Filtration) zur Tablette kollabieren die Fasern und Fibrillen der Kollagenstruktur ohne Gerbung. Die Einwirkung der Chromgerbung auf die Kollagenfasern wird in REM-Bildern illustriert. Die gegerbten Fasern (Abb. 6.3) trocknen einzelne, die ungegerbten Hautfasern (Abb. 6.4) nicht. Dies erfolgt genauso bei ungegerbten Häuten, die hornartig aufdornen, weil die polaren Gruppen benachbarter Polypeptidketten, Fibrillen oder Fasern in Wechselwirkung treten, sich also anziehen und in dem Maße, wie das Wasser aus den Hohlräumen verschwindet, einander nähern. Nach Pauligk und Hagen [194] ist nach der Gerbung eine solche Wechselwirkung, beispielsweise eine Reaktion zwischen negativen Ladungszentren des Kollagens und kationi-

schen, d. h. positiv geladenen Gerbstoffen, nicht mehr oder nur noch so schwach ausgeprägt vorhanden, dass sie durch mechanische Bearbeitung, z. B. beim Stollen, gelöst werden kann. Die Fasern der Haut kleben in gegerbtem Zustand nicht in dem Maße zusammen, wie das beim Auftrocknen der Blöße der Fall ist. Nach Reich [7] beruht die vollständige Faserverklebung beim Auftrocknen der Blöße einerseits auf der Oberflächenspannung des Wassers, andererseits ist der auf die Faserisolierung beruhende lederartig weiche Griff eine Folge der Versteifung der Einzelfasern: Leder ist als Fasergefüge weich, weil seine Einzelfasern hart (= versteift) sind.

Die Abb. 6.7 zeigt die Tabletten bei Behandlung des Hautpulvers in Wasser: 1) ohne Gerbstoffzusatz; 2) in Chromgerbstofflösung; 3) in Chromgerbstoff- bzw. C₁₄EO-Sulfosuccinatlösung (Fettung); und 4) in Mimosaextraktlösung.

Aus den Abb. 6.1 und 6.2 wird ein ausgeprägterer Effekt bei der Vegetabilgerbung (Mimosa) auf die untersuchten physikalischen Eigenschaften als im Fall der Chromgerbung deutlich. Die größere Versteifung und Dicke der vegetabil gegerbten Fasern wird aus der Abb. 6.6 im Vergleich zur Abb. 6.5, (dazu Abb. 6.7) sichtbar. Dies resultiert aus der sehr unterschiedlichen mengenmäßigen Aufnahme bei der Vegetabilgerbung und dem unterschiedlichen Bindungsmechanismus.

Die phenolischen Pflanzengerbstoffe werden über Wasserstoffbrücken am Kollagen gebunden. Hier sind es vor allem die Peptidbindung der Aminosäurekette, wobei sowohl die COO-Gruppe als auch die NH-Gruppe zu derartigen Wasserstoffbrücken mit dem phenolischen OH fähig sind. Margekurth und Heidemann [195] haben Kollagenfibrillen mit steigenden Mengen Kastanienholzextrakt gegerbt und eine Sättigung der Gerbstoffaufnahme bei 70 mg Gerbstoff auf 100 mg trockenes Kollagen gefunden.

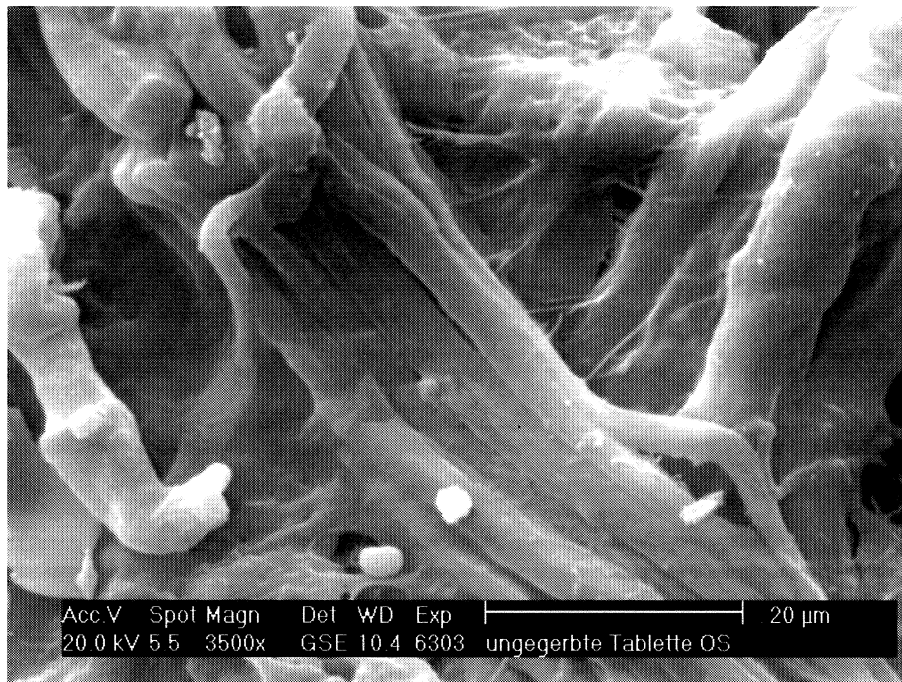


Abbildung 6.3: Kollagenfasern ungegerbt in Hautpulvertablette. Oberfläche, REM-Aufnahme

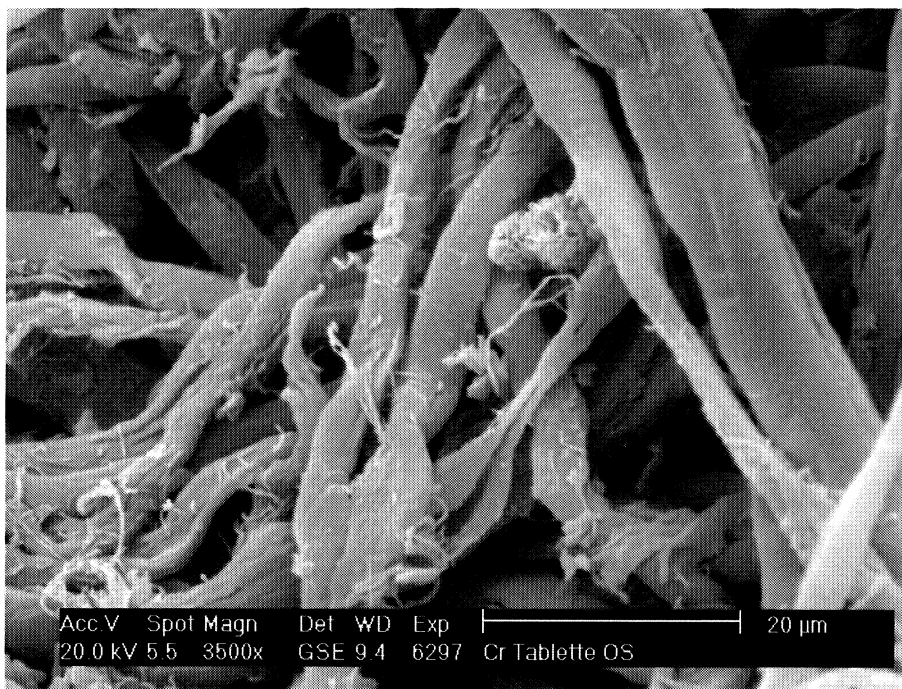


Abbildung 6.4: Kollagenfasern chromgerbt in Hautpulvertablette. Oberfläche, REM-Aufnahme

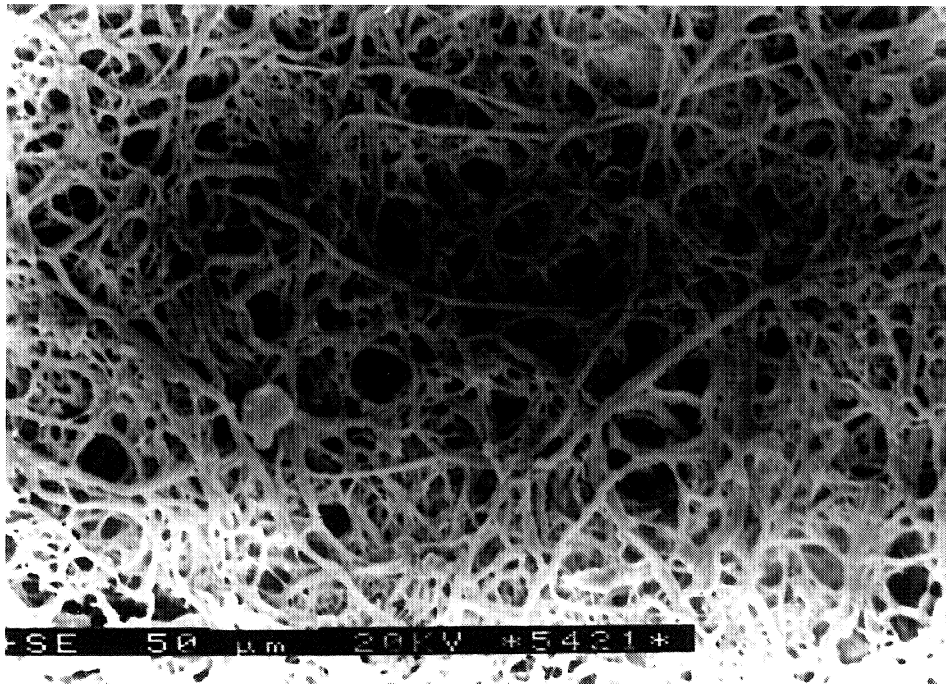


Abbildung 6.5: Kollagenfasern chromgegerbt in Hautpulvertablette. Oberfläche, REM-Aufnahme

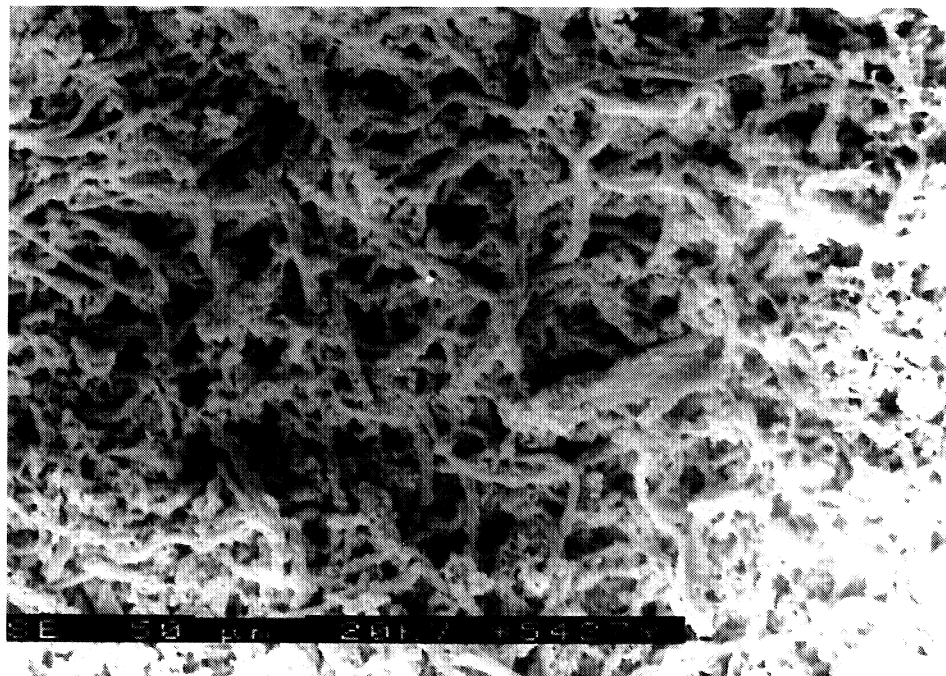


Abbildung 6.6: Kollagenfasern vegetabilgegerbt mit Mimosaextrakt in Hautpulvertablette. Oberfläche, REM-Aufnahme

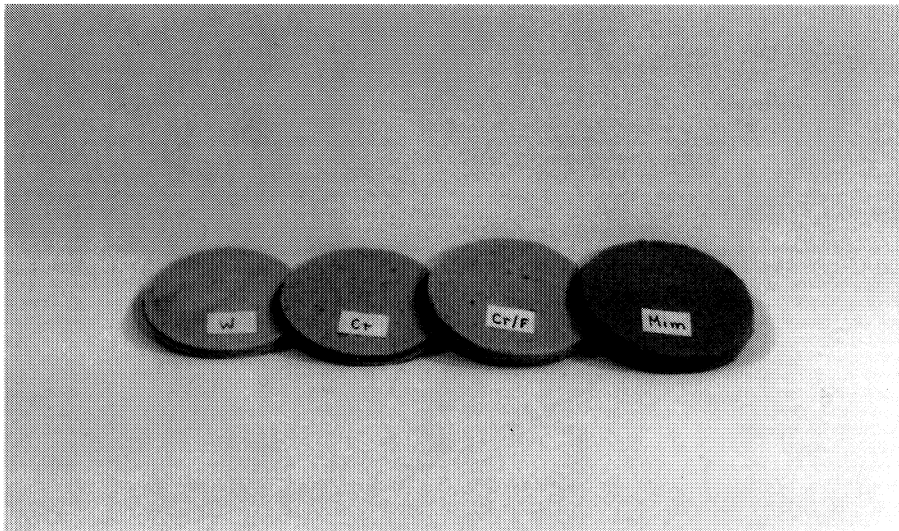


Abbildung 6.7: Tabletten aus Hautpulver in Wasser (W), in Chromlösung (Cr), in Chrom- bzw. Fettlösung (Cr/F) und in Mimosalösung (Mim) behandelt

Im nächsten Schritt war Art der Gerbung - Chrom oder Vegetabil - für die Fettungsversuche zu definieren. Dafür wurde die Biegekraft und Dicke der Tabletten - ungegerbt, chrom- und vegetabilgerbt, die letzten beiden ungefettet und mit 15 % anionischen Fettungsmitteln (Pellastol ES im Überschuß) gefettet - gemessen. Die Tabelle 6.1 zeigt die Mittelwerte der Messungen aus 4 Tabletten.

Tabelle 6.1: Dicke und Biegekraft chrom- und vegetabilgerbter Hautpulvertabletten (gefettet und ungefettet)

Tablette [Angebot auf Kollagen]		Dicke [mm]	Biegekraft [N]
Gerbstoff	Fettungsmittel		
0 %	0 %	1,87	9,69
6 % Cr ₂ O ₃	0 %	2,80	8,61
6 % Cr ₂ O ₃	15 %	2,18	0,31
106 % RG Mimosa	0 %	6,00	0,18
106 % RG Mimosa	15 %	5,74	0,08

Niedrigere Kräfte, zunächst als Effekt der Gerbung (bei Mimosagerbung kleiner als bei Chromgerbung), und weitere Erniedrigung infolge der Fettung sind nötig, um das Leder zu biegen. Mimosa-gerbte Tabletten zerbrachen bei der Messung im Softometer, da ein höherer Anteil von pflanzlichen Gerbstoffen in der Kollagenstruktur aggregiert wird

und eine entsprechende Volumenbildung verursacht, zu sehen aus der Dicke der Tablette. Daraus resultiert eine kleine Biegekraft. Anders war dies bei chromgegerbten Tabletten, die im Softometer gebogen wurden. Es wurde geschlußfolgert, dass der Einfluß der Fettung an vegetabilgegerbten Tabletten sich nicht bewerten lässt. Aus diesem Grund und für die Relevanz der Ergebnisse der Fettungsuntersuchungen für die Praxis wurde die übliche Chromgerbung für die Fettungsversuche festgelegt.

6.2 Auswahl der Fettungsmittel - Einfluß der Ethoxylierung

Zunächst wurde zwischen den Sulfosuccinaten der C₁₀-, C₁₄- und C₁₈-ethoxylierten (EO) und -nicht ethoxylierten (nativen) Fettalkohole die Auswahl zur Modellsubstanz der Fettung durchgeführt. Die Sulfosuccinate wurden in verschiedenen Angeboten und zusätzlich mit Variation der Einwirkungszeit und Temperatur bei der Behandlung des Hautpulvers eingesetzt. Emulsionen der Sulfosuccinate in Wasser wurden analysiert. Von den Tabletten wurden die Biegesteifheit und der Sulfosuccinatgehalt untersucht.

Emulgierbarkeit und Emulsionsstabilität: Temperaturen zum Emulgieren der Tenside, Art und Beständigkeit der Emulsionen wurden mit folgenden Ergebnissen beobachtet:

- C₁₀-nicht ethoxyliert und C₁₀- und C₁₄-ethoxyliert lassen sich bei 50 °C emulgieren und die resultierten klaren Lösungen sind danach 2 h beständig;
- C₁₄- und C₁₈-nicht ethoxyliert und C₁₈-ethoxyliert lassen sich erst bei 90 °C gut emulgieren. Bereits nach 2 h ist die Emulsion in zwei Phasen gespalten. C₁₄ und C₁₈ ergeben grobe Dispersionen und C₁₈ ethoxyliert eine milchige Dispersion.

Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass die kleinere Kohlenstoffzahl (höherer HLB-Wert) und die Einführung der Ethylenoxidaddukte die Emulgierbarkeit und die Emulsionsstabilität des Tensides begünstigen. Der HLB-Wert der Sulfosuccinate wurde nicht ermittelt, allerdings stehen die Ergebnisse in gutem Einklang mit der Auswertung nach diesem Konzept. Je mehr das hydrophil-lipophile Verhältnis im Molekül in Richtung Hydrophilität verschoben ist, d. h. mit kleinerem lipophilen (hydrophoben) Anteil, desto höher ist der HLB-Wert. Je größer der hydrophobe Anteil im Moleküle ist, desto kleiner ist der HLB-Wert. Über das Verhalten des Tensides gegen Wasser wurde berichtet (S. 20). Mit steigenden HLB-Werten sind die Tenside besser in Wasser löslich.

Eine Vorschrift für die Erstcharakterisierung von Lickerprodukten, unter Analyse des Produktes, der Beurteilung der Emulsionsbeständigkeit, der Prüfungen an Filterpapier und Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Fettung eines durchentsäuerten Standardchromleders mit 5 % Reinfett stellte Oertel [169] vor. Für das Gleitverhalten zwischen den Fasern und Fibrillen ist die vom Fettlicker verhinderte Reibung entscheidend. Prinzipien zur Erfassung des Gleitverhaltens bei Werkstoffen wurden von Schreier und Meißner [196] angegeben und können zur Prüfung von Fettlicker genutzt werden.

Weichheit: Die Weichheit des Leders wurde aus der Messung der Biegesteifheit ermittelt. Die Hautpulvertabletten wurden mit Sulfosuccinaten bei 50 °C 10 min behandelt (Abb. 6.8). Die Versuche konzentrierten sich auf ein 10 %-Angebot, wobei Zeit und Temperatur erhöht wurden (Abb. 6.9). Die gezeichneten Punkte in den Abbildungen sind Mittelwerte der Messung von acht Tabletten.

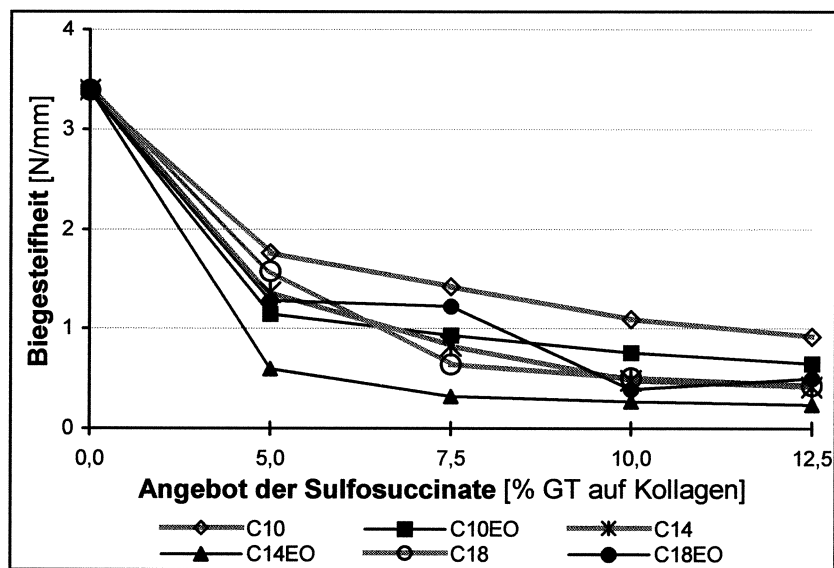


Abbildung 6.8: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes auf die Biegesteifheit der Tabletten

Es sind folgende Tendenzen zu erkennen:

- Einfluß der Einsatzmenge (Abb. 6.8): Die Biegesteifheit sinkt, die Weichheit nimmt also mit der Fettmenge zu. Was den Einfluß der Menge auf die Biegesteifheit anbelangt, so ist bereits mit einem Angebot von 5 % bis 7,5 % der stärkste Effekt zu verzeichnen, höhere Angebote bewirken nur noch relativ geringe Abnahme der Biegesteifheit;
- Einfluß der Ethoxylierung und der C-Zahl des Kohlenwasserstoffrestes (Abb. 6.8 und 6.9): Es werden generell kleinere Biegesteifheitswerte bei Behandlung mit den

ethoxylierten Sulfosuccinaten, dazu kleinere Standardabweichungen, als bei der Behandlung mit entsprechenden nicht ethoxylierten (EO) Produkten infolge der besseren Emulgierung und Verteilung im Hautpulver bei den Ersteren festgestellt. Nach Bild 6.9 wird der beste Weichmacher-effekt mit C₁₄-ethoxyliert, der schlechteste Weichmacher-effekt mit C₁₀-nicht ethoxyliert erhalten;

- Einfluß der Kinetik der Reaktion (Abb. 6.9): Die Erhöhung von Einwirkungszeit und Temperatur von 50 °C, 10 min auf 60 °C, 60 min begünstigt die Aufnahme und Verteilung der Sulfosuccinate. Dennoch änderte sich die Rangfolge der Produkte nicht.

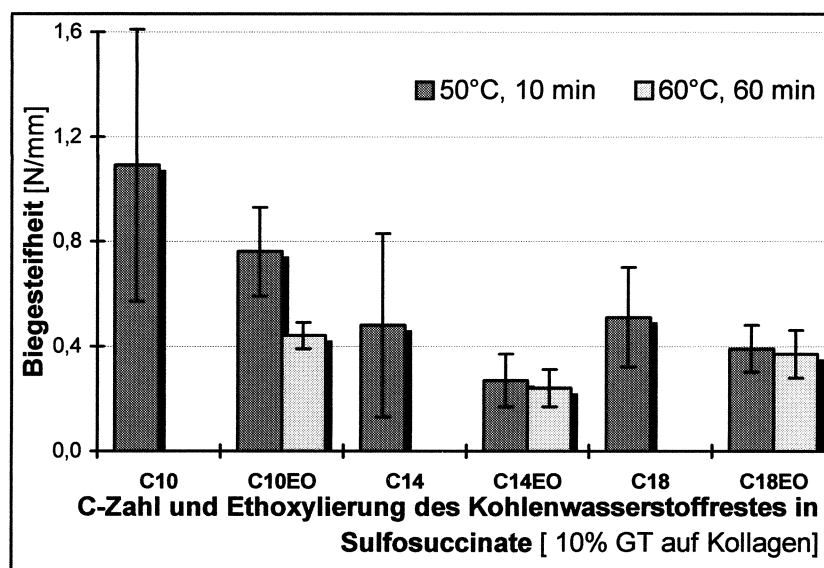


Abbildung 6.9: Biegesteifheit der Tabletten in Abhängigkeit von der C-Zahl und der Ethoxylierung des Kohlenwasserstoffrestes der Sulfosuccinate

Gehalt an Sulfosuccinat („Fettaufnahme“): Es wurde der Einfluß des Kohlenwasserstoffrestes in Sulfosuccinaten auf die Aufnahme vom Kollagen, erstens über den Gehalt an mit Dichlormethan und Butanol extrahierbaren Stoffen, und zweitens nach Abnahme der Bestandteile an Hautsubstanz (Eiweißstoffe) untersucht. Die nicht ethoxylierten Sulfosuccinate ergeben niedrigere Werte an mit Dichlormethan und Butanol extrahierbaren Stoffen als die ethoxylierten (Abb. 6.10). Ursache dafür ist, dass bei den nicht ethoxylierten Stoffen wegen schlechterer Emulgierbarkeit und Emulsionsstabilität die Fettausnutzung in der Flotte erschwert wird. Die Tendenz der Steigerung der extrahierbaren Stoffe mit der Kettenlänge ist deutlich (Abb. 6.11), obwohl die Abnahme der Hautsubstanz bei der Variation der Kettenlänge weniger unterschiedlich ist.

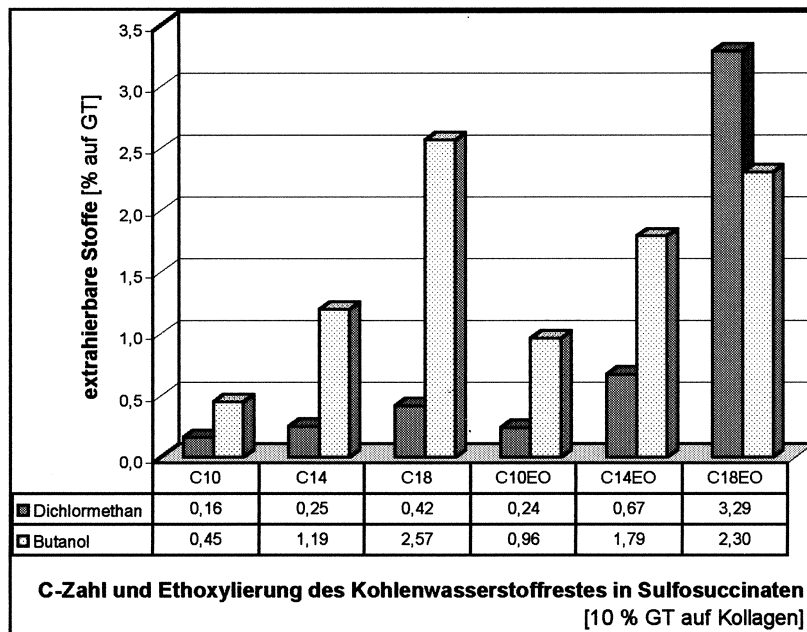


Abbildung 6.10: Extrahierbare Stoffmenge der Tabletten in Abhängigkeit von der C-Zahl und der Ethoxylierung der Sulfosuccinate

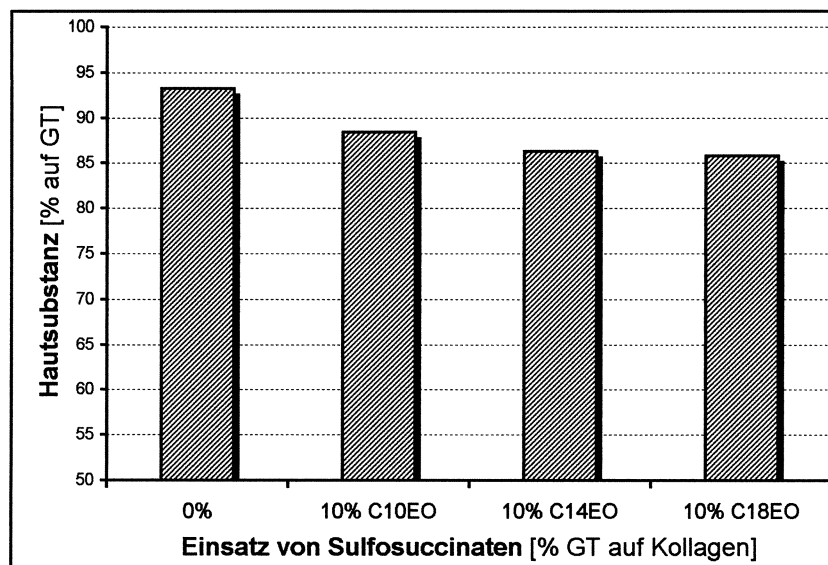


Abbildung 6.11: Zusammenhang zwischen Hautsubstanz und Sulfosuccinateinsatz zu den Tabletten

Die Wirkung der Sulfosuccinate (10 % C₁₄EO) in den Kollagenelementen während des Trocknens und der Verdichtung der Tabletten, um die Trennung der Hautpulverfasern zu erhalten, ist aus einem Vergleich der Abb. 6.12 und 6.13 erkennbar.

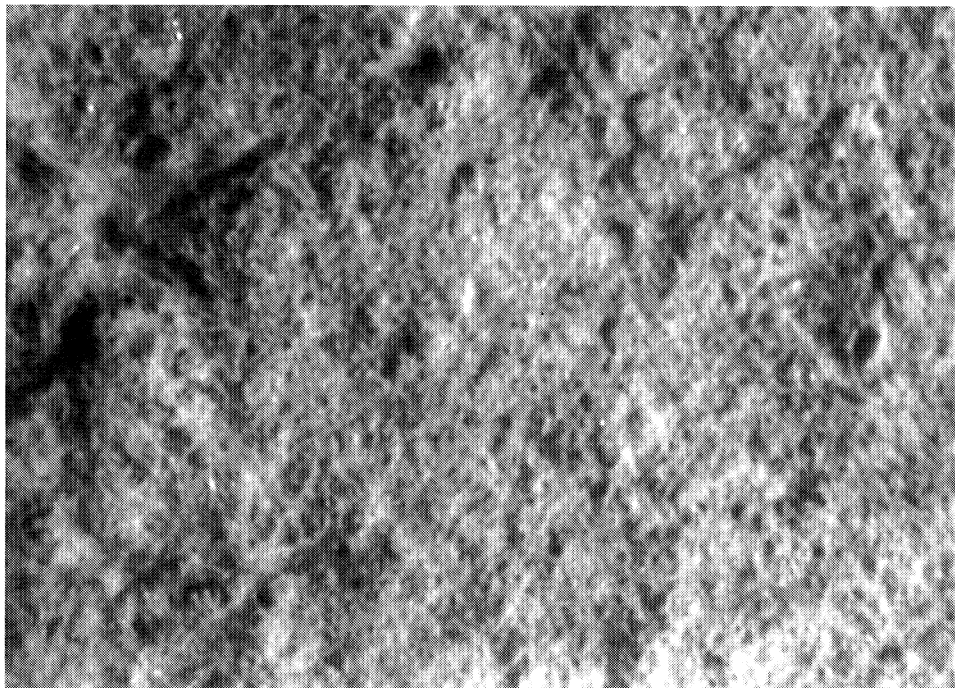


Abbildung 6.12: Chromgegerbte Hautpulvertablette.
Oberfläche, Lichtmikroskop Vergrößerung 32x

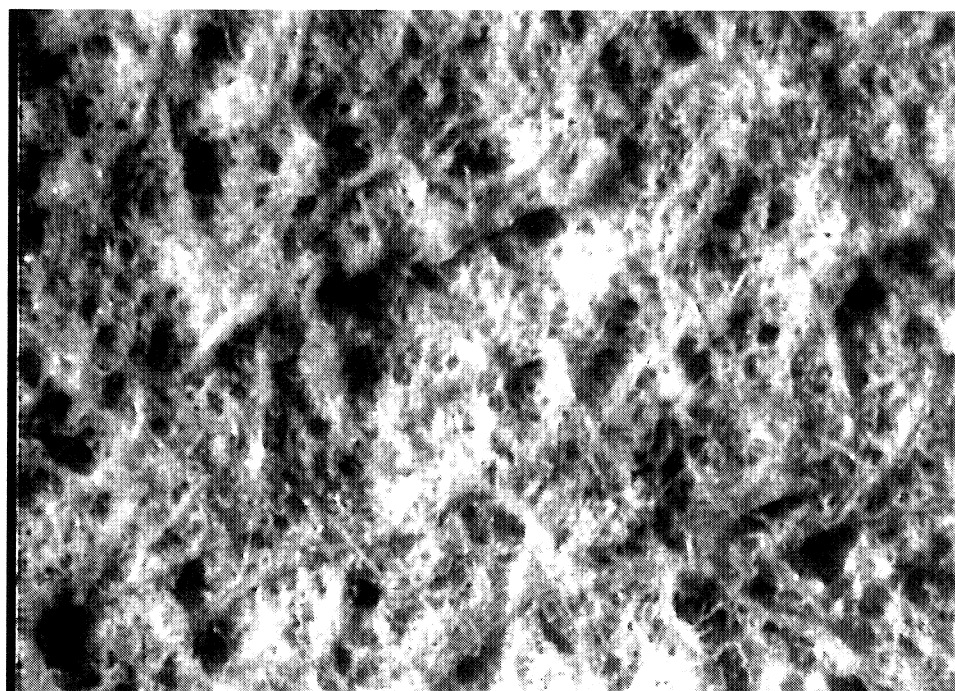


Abbildung 6.13: Chromgegerbte und gefettete Hautpulvertablette.
Oberfläche, Lichtmikroskop Vergrößerung 32x

6.3 Fettung von Wet-Blue mit ethoxylierten Sulfosuccinaten

Für die weiteren Untersuchungen an Wet-blue wurden nur Sulfosuccinate der ethoxylierten Fettalkohole eingesetzt. Sulfosuccinate werden im Rahmen dieser Arbeit auch Fettungsmittel oder Tensid genannt. Der Einfluß der C-Zahl des Kohlenwasserstoffrestes der Sulfosuccinate auf mehrere Ledereigenschaften wurde untersucht. Lederstücke eines Wet-blue aus der Probenahme der vier Lateinquadrate wurden mit je 10 % (bezogen auf Falzgewicht) C₁₀-, C₁₄- und C₁₈-ethoxylierten (EO) Fettalkohol-Sulfosuccinaten gefettet. Referenzproben blieben ungefettet. Die erhaltenen Leder wurden durch Messungen der Biegesteifheit, der Wasseraufnahme nach Kubelka, der Wassertropfenechtheit, der Wärmeleitfähigkeit, der Oberflächenenergie, des elektrischen Durchgangswiderstandes und der Kompressibilität charakterisiert.

Während der Arbeiten zur Applikation der Emulsion an Wet-blue im Faß wurde beobachtet, dass C₁₀EO und C₁₄EO starke Schäume bildeten, und C₁₈EO nicht.

Weichheit (Abb. 6.14): Die weichesten Leder wurden mit dem Sulfosuccinat der C₁₄EO erhalten, dabei kleinste Biegesteifheit. Die Weichmachung beruht auf der Verhinderung eines Kollabierens der Leder- (Kollagen)-Struktur während der Ledertrocknung. Ein Abfließen der Fettung bis in den interfibrillaren Raum und im Inneren der Fibrille wird erwartet. Die beste Lederweichheit bei C₁₄EO deutet darauf hin, dass bei dieser Molekülgröße die Bedingungen für die Fetteindringung in die Kollagenfeinstruktur günstiger werden. Gleichzeitig wirkt, anders als im Fall C₁₀EO, dieses Tensid tatsächlich als Fettungsmittel, weil der hydrophobe Anteil der Moleküle für die Abdeckung der kollagenen Strukturelemente groß genug ist. Bei C₁₈EO wird andererseits die Fettverteilung und -eindringung durch die Größe der Kohlenwasserstoffkette erschwert.

Das übereinstimmende Ergebnis der Fettungsversuche an Hautpulver und an Wet-Blue beweist die Nützlichkeit des Tablettentestes, zumindest als erste Screeningmethode für die Ermittlung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Die Größe der Standardabweichung bei den Meßwerten, in der Abbildung eingezeichnet, hängt von der Probeentnahmestelle und von dem durch das kollagene Fasergeflecht bedingten heterogenen Aufbau der Haut ab. Wolf und Scheibe [197] demonstrieren anhand der Lederdicke, der Zugfestigkeit/Bruchdehnung und der Biegesteifheit den Einfluß der Entnahmestelle aus der Haut auf die Meßergebnisse. Für die

physikalischen Prüfmethode Zugfestigkeit/Bruchdehnung und Biegesteifigkeit gilt, dass die Meßwerte eine schiefe Verteilung ergeben und die Abhängigkeit von der Entfernung zur Rückenlinie der Haut bereits bei kleinen Entfernungsunterschieden bedeutsam wird.

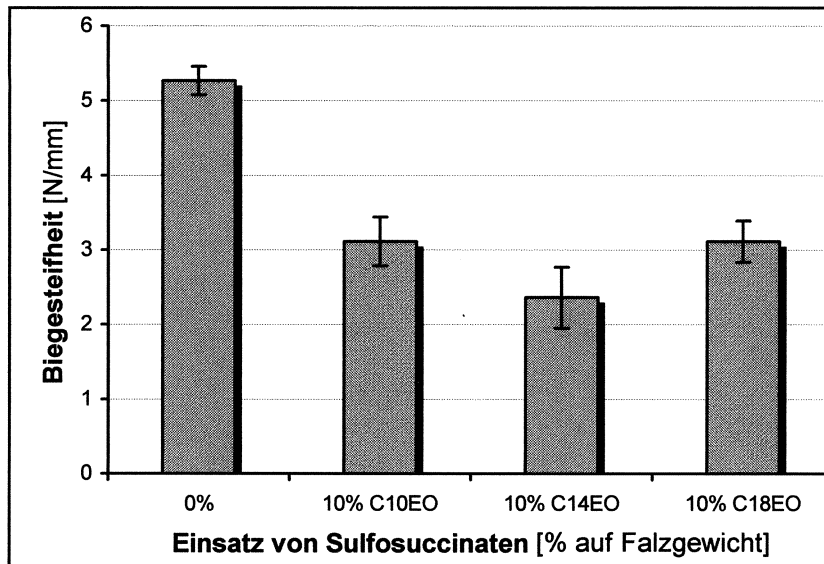


Abbildung 6.14: Einfluß von Sulfosuccinaten auf die Biegesteifheit des Leders

Ledereigenschaften (Tabelle 6.2): Das Blindversuchsleder (0 % Fett) zeigt eine kleinere Wasseraufnahme, benötigt mehr Zeit zur Benetzung und hat eine höhere Oberflächenenergie als die mit Sulfosuccinaten gefetteten Ledern. Ursache dafür ist, dass das Blindversuchsleder eine kompakte, dichte Faserstruktur mit sehr engen Kapillaren hat und deshalb wasserdicht ist.

Tabelle 6.2: Einfluß des Einsatzes von Sulfosuccinaten auf Wasseraufnahme, Wassertropfenechtheit, Oberflächenenergie und Wärmeleitfähigkeit des Leders

Angebot auf Falzgewicht	Wasseraufn. Kubelka [%]	Wassertropfenechtheit [s]	Oberflächenenergie [mN/m]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
0 %	106	> 1800	36,5	0,059
10 % C ₁₀ EO	129	32	n.b.*	0,062
10 % C ₁₄ EO	128	220	28,7	0,062
10 % C ₁₈ EO	110	> 1800	21,4	0,064

* nicht bestimmt, da sehr rasch benetzt

C₁₀EO und C₁₄EO ergeben eine größere Wasseraufnahme und benötigten weniger Zeit zur Benetzung. Das liegt an der Faserisolierung mit Erhöhung des Kapillar-Radius der porösen Struktur. Beim mit dem besonders hydrophilen C₁₀EO gefetteten Leder erfolgt die Benetzung sehr rasch, so dass die Zeit für die Messung der Oberflächenenergie nicht

reicht (das bedeutet sehr niedrige Oberflächenenergie), es gibt deswegen hierfür keine Zahlenangabe. C₁₈EO bewirkt wieder eine kleinere Wasseraufnahme, benötigt mehr Zeit zur Benetzung, führt aber zu einer kleineren Oberflächenenergie. C₁₈EO wirkt als Hydrophobierungsmittel, weil, obwohl die Kollagenfasern isoliert wurden, auch die Faseroberfläche mit Substanzen bedeckt wird, die aus einem größeren Hydrophobanteil in den Molekülen bestehen und darum das Leder wasserdicht und -abweisend machen. C₁₄EO kann mehr in den fibrillären Bereich eindringen, die Oberflächenenergie ist größer als bei C₁₈EO, weil bei C₁₄EO das Tensid weniger in der Lederoberfläche liegt.

Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Fettung besser - höhere Wärmeleitfähigkeit von gefettetem Leder als beim Blindversuchsleder -, wobei eine größere C-Zahl der Alkylkette die Wärmeleitung begünstigt.

Die Messungen des elektrischen Durchgangswiderstandes waren nicht reproduzierbar und die Kompressibilitätswerte wichen so sehr ab, dass diese Meßergebnisse nicht betrachtet werden.

6.4 Fettung von Wet-Blue mit Kombinationen von Sulfosuccinaten und Licker

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Emulgierbestandteile (Sulfosuccinate) in der Kombination mit Fettlicker auf die Ledereigenschaften untersucht. Stücke eines Wet-Blue aus der Probenentnahme der vier-Lateinquadrate wurden mit Mischungen von je 5 % (GT) ethoxylierten Sulfosuccinaten und handelsüblichem anionischen Fettlicker Pellastol ES gefettet. Die Referenzprobe war mit 10 % anionischem Fettlicker gefettet. Die Ledereigenschaften und die extrahierbaren Stoffe wurden untersucht.

Ledereigenschaften (Tabelle 6.3): Bei den eingesetzten Kombinationen wird wieder die Besonderheit des C₁₈EO zur Lederhydrophobierung, zu ersehen aus der niedrigen Wasseraufnahme nach Kubelka und der hohen Benetzungszeit (Wassertropfenechtheit), festgestellt. Bezüglich der Oberflächenenergie und Wärmeleitfähigkeit ist erkennbar, dass die Variation der Kettenlänge nicht von Bedeutung ist, wie im Fall der alleinigen Einsätze der Sulfosuccinate (Abschnitt 6.3). Es dominiert die Wirkung des eingesetzten anionischen Fettlickers auf diese Eigenschaften.

Tabelle 6.3: Einfluß des Einsatzes der Kombination von Sulfosuccinaten und anionischem Fettlicker (L) auf Wasseraufnahme nach Kubelka, Wassertropfenechtheit Oberflächenenergie und Wärmeleitfähigkeit des Leders

Angebot auf Falzgewicht	Wasseraufn. Kubelka [%]	Wassertropfenechtheit [s]	Oberflächenenergie [mN/m]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
10 % L	129	49	n. b.*	0,068
5% L+5%C ₁₀ EO	127	25	n. b.*	0,061
5% L+5%C ₁₄ EO	126	244	20,8	0,067
5% L+5%C ₁₈ EO	114	>1800	25,1	0,064

* nicht bestimmt, da sehr rasch benetzt

Biegesteifheit (Abb. 6.15): Die Referenzprobe des ausschließlich mit 10 % anionischem Fettlicker gefetteten Leders war weicher als alle gefetteten Leder mit der Licker-Sulfosuccinat-Kombination.

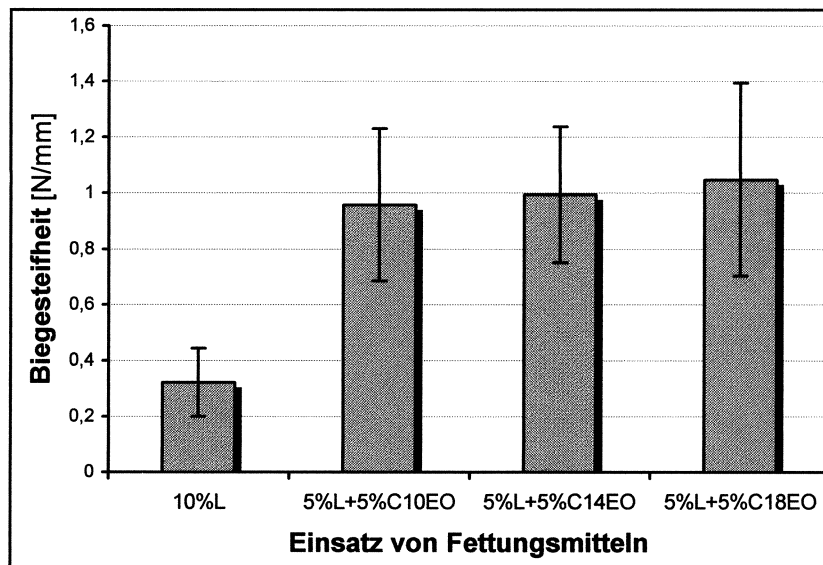


Abbildung 6.15: Einfluß von Fettungsmitteln (Sulfosuccinate und Licker (L)) auf die Biegesteifheit des Leders

Auch hier dominiert der Lickereinfluß. Im allgemeinen wird bei der Verwendung von Tensiden mit niedrigeren Kettenlängen und höheren hydrophile-lipophile-balance (HLB)-Werten eine bessere emulgierende Wirkung erwartet. Aber für die Vorgänge sind noch andere Überlegungen zu beachten. Die Tenside verbessern nicht nur das Emulgiervermögen des Fettlickers, sondern sie haben wegen ihres Fettungsvermögens auch selbst einen positiven Einfluß auf die angestrebten Ledereigenschaften. Dies ist aber an größere Kettenlänge gebunden. C₁₀EO erfüllt diese Voraussetzungen nicht.

Die Ergebnisse der Abschnitte 6.2, 6.3 und 6.4 liegen als Veröffentlichung vor [198].

Fettaufnahme (Abb. 6.16): Die Gegenüberstellung der mit Dichlormethan und mit Butanol extrahierten Stoffe aus den Lederproben ohne und mit Licker zeigt wesentliche Unterschiede. Die Referenzprobe 10 % Licker enthielt sehr viel höhere Anteile extrahierbaren Fettes. Bei dem kombinierten Einsatz könnten die ethoxylierten Sulfosuccinate als Emulgatoren die Verteilung des anionischen Fettlickers fördern und die Bindungsfestigkeit erhöhen, dadurch wird die Extraktion erschwert. Die Sulfosuccinate selbst sind weniger extrahierbar (s. Abschnitt 6.6). Die Länge des Kohlenwasserstoffrestes ist von geringerer Bedeutung, aber beim C₁₀EO werden die kleinsten Mengen Extrahierbares beobachtet.

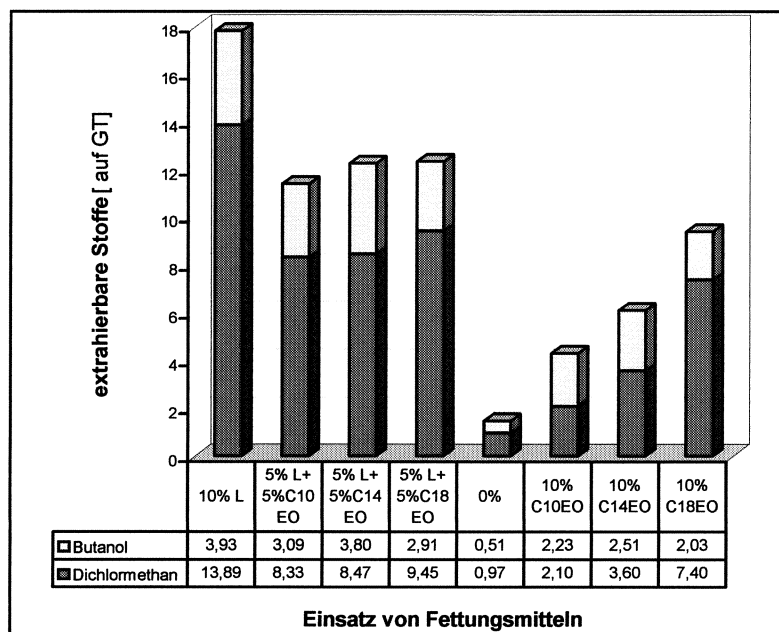


Abbildung 6.16: Extrahierbare Stoffe aus dem Leder in Abhängigkeit von der Art der Fettungsmittel

6.5 Kombiniertes Einsatz von C₁₀EO und C₁₈EO

Die Möglichkeit zur Verbesserung der Ledereigenschaften unter Einsatz der Kombination der C₁₀EO und C₁₈EO als Alternative zum alleinigen Einsatz der Einzelstoffe wurde untersucht. Es erhebt sich die Frage, ob C₁₀EO als Emulgator des C₁₈EO wirken kann. Zwei Croupen von Wet-blue nach der Probeentnahme der sechs-Lateinquadrat wurden für die Versuche eingesetzt. 0 % (Blindversuch), 10 % C₁₀EO, C₁₄EO und C₁₈EO und die Mischung 5% C₁₀EO / 5 % C₁₈EO wurden, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt (eine Versuchsvariante war übrig). Der Einsatz als

Gesamtrockensubstanz der Sulfosuccinate, bezogen auf die Gesamtrockensubstanz des Wet-blue, wurde dabei ermittelt. Biegesteifheit und extrahierbare Stoffe der Lederprobe wurden analysiert (Abb. 6.17).

Bei Wet-blue 1 liegt die Biegesteifheit der mit der Mischung gefetteten Probe unter der der Proben mit Einsatz von C₁₀EO und C₁₈EO allein. Bei Wet-blue 2 wird die Biegesteifheit für die Mischung ähnlich als bei C₁₀EO, aber kleiner als bei C₁₈EO. Die Abweichung zwischen den Ergebnissen bei den 2 Versuchsreihen liegt an der Natur der Rohhäutestruktur. Es kann trotzdem festgestellt werden, dass der Einsatz der Mischung vorteilhaft ist. C₁₀EO verbessert die Verteilung von C₁₈EO, weil es als Emulgator wirkt. Über die Fettaufnahme wird weiter hinten diskutiert.

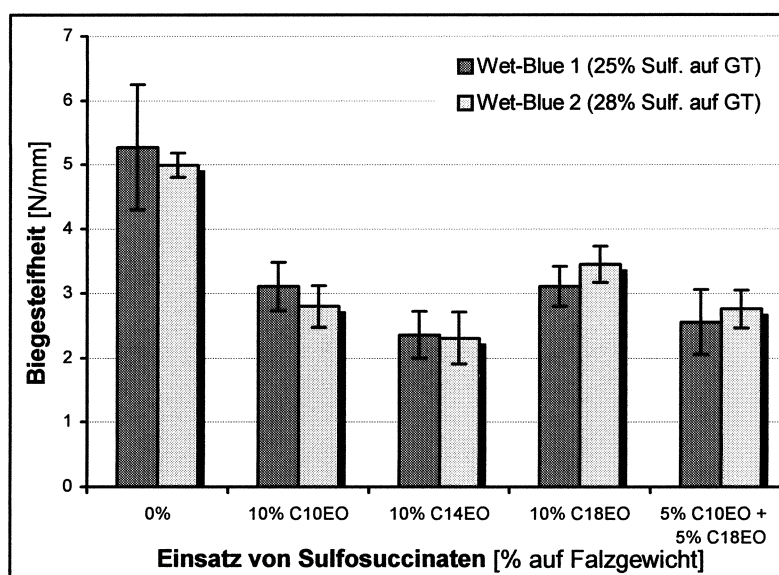


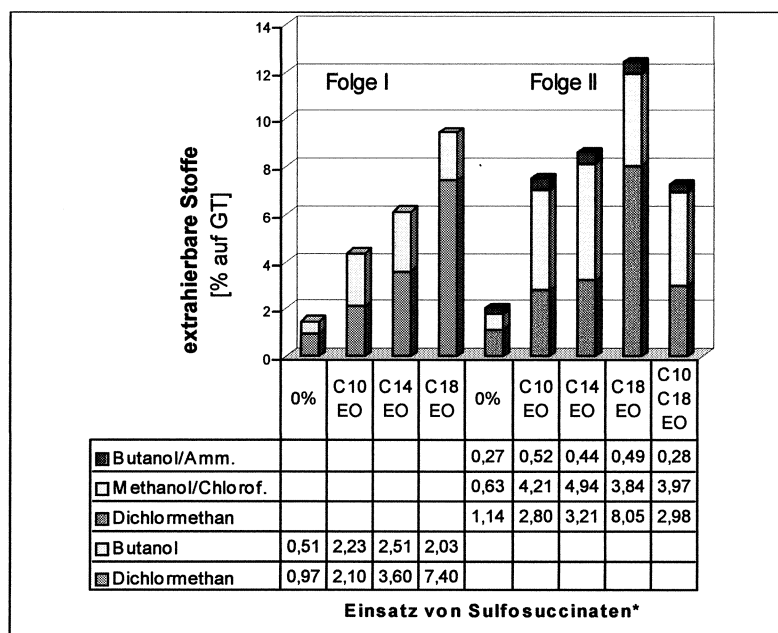
Abbildung 6.17: Einfluß von Sulfosuccinaten allein und kombiniert auf die Biegesteifheit des Leders

6.6 Untersuchungen zur Fettaufnahme

Die Abhängigkeit der Weichheit von der Kohlenstoffzahl im Fettungsanteil unter Einbeziehung der Gehalte von Sulfosuccinaten im Leder sollte erfasst werden. Das erfolgte über zwei fraktionierte Lösungsmittelextraktionen, sowohl aus den Lederproben als auch aus den Mustern von Sulfosuccinaten, und weiterhin über die Masse-Bilanz der Hautsubstanzbestandteile.

6.6.1 Extraktion der Fettstoffe mit Lösungsmitteln

Ergebnisse der fraktionierten Extraktionen, (I) - mit Dichlormethan und Butanol und (II) mit Dichlormethan, Methanol/Chloroform und Butanol/Ammoniak, enthalten die Abbildungen 6.18 für die Lederproben, und 6.19 für die Muster der Sulfosuccinate mit Seesand gemischt.



* Folge I (Wet-blue 1): 10% Einsatz = 25% GT Sulfosuccinat auf GT des Wet-blue
 Folge II (Wet-blue 2): 10% Einsatz = 28% GT Sulfosuccinat auf GT des Wet-blue

Abbildung 6.18: Zusammenhang zwischen dem Einsatz von Sulfosuccinaten und den in zwei Extraktionen extrahierten Stoffen

Nach der fraktionierten Extraktion I war mit Dichlormethan der größte extrahierbare Anteil aus dem Leder erfaßt (Abb. 6.18). Dieser nahm mit der Kohlenstoffzahl zu. Dafür sind zwei mögliche Ursachen zu nennen: 1) die kleineren Tensidmoleküle (C₁₀EO, von C₁₄EO gefolgt) dringen tiefer in die Fibrillen ein, werden fester vom Kollagen gebunden und sind daraus nicht extrahierbar; 2) die Steigerung der Stärke der Polarität des Tensides mit der C-Zahl (in Richtung zu C₁₈EO) begünstigt seine Löslichkeit zur Extraktion, d. h. Umsetzung in der flüssig(wässrigen) Phase. Mit Butanol wurden weitere Mengen extrahiert, dabei unterschieden sich die Mengen mit den Kettenlänge kaum. Die Solubilisierung der polaren (anionischen) Tenside in Butanol war hoch genug, so dass das Butanol nicht selektiv wirkte.

Bei der fraktionierten Extraktion II wurden hinsichtlich von Dichlormethan die Ergebnisse bestätigt. Die Mischung Methanol/Chloroform war deutlich effektiver als

Butanol. Mit ammoniakalischem Butanol wurde versucht, die Salzbindung der Verbindung Fettungsmittel-Kollagen zu lösen, dadurch wurden weitere (kleine) Mengen herausgelöst.

Die Summe von extrahierbaren Stoffe (am höchsten 12,38 % in GT C₁₈EO auf GT des Wet-blue) war, bezogen auf die eingesetzte Menge von 28 %, sehr klein. Es schien nötig, die Extraktion der Produkte allein, nicht in Verbindung mit Kollagen, zu untersuchen (Abb. 6.19).

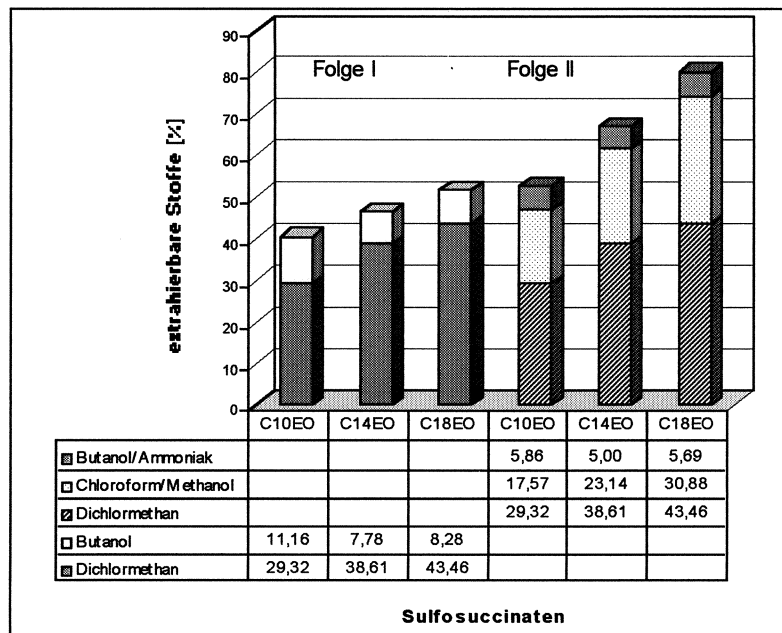


Abbildung 6.19: Zusammenhang zwischen dem Einsatz von Sulfosuccinaten und den in zwei Extraktionen aus Sulfosuccinat-Sand-Gemischen extrahierbaren Stoffen

Die Extraktion der Sulfosuccinate aus Sand-Sulfosuccinat-Gemischen - Rückstand mit getrocknetem Seesand - ergab folgendes Ergebnis: Mit Dichlormethan und Butanol (I) war die extrahierbare Stoffmenge sehr gering (höchstens 51,74 % bei C₁₈EO) und mit der C-Zahl steigend. Mit Dichlormethan, Methanol/Chloroform und ammoniakalischem Butanol (II) wurden größere Mengen erfaßt, aber auch hier hatte die Kettenlänge der Alkylkette der Sulfosuccinate einen Einfluß. Die Extraktionskaskade II ist sowohl für Leder als auch für die Produkte selbst besser geeignet, jedoch nicht für die Bestimmung von Absolutmengen. Diese Extraktionsversuche sind bei solchen Arten von Tenside nur beschränkt, z. B. komparative Analyse einer Fettungsmittelart bei verschiedenen Bedingungen, nützlich.

6.6.2 Bilanzierung der Fettaufnahmen aus der Massenbilanz für die Hautsubstanz

Die Masse der Hautsubstanz aus dem Stickstoffgehalt und die Gesamttrockensubstanzen der unterschiedlich behandelten Lederstücke wurden bestimmt (Tabelle 6.4 und 6.5).

Tabelle 6.4: Hautsubstanz in mit Sulfosuccinaten gefettetem Leder

Einsatz von Sulfosuccinaten	Hautsubstanz [% von GT]	
	Wet-blue I	Wet-blue II
0 %	90,72	87,15
10 % C ₁₀ EO	78,43	73,59
10 % C ₁₄ EO	77,97	73,61
10 % C ₁₈ EO	77,05	73,5
5 % C ₁₀ EO + 5 % C ₁₈ EO	-	74,40

Die Werte der Tabelle 6.4 veranschaulichen die annähernde Abnahme des % Hautsubstanzanteils infolge der adsorbierten Sulfosuccinatgehalte im Leder. Das gilt für beide Wet-blue. Für 10% C₁₄EO wurden beispielsweise die Masse-Bilanz und die Relation Aufnahme/Angebot in der nächsten Tabelle berechnet.

Tabelle 6.5: Sulfosuccinataufnahme von mit C₁₄EO-Sulfosuccinat behandeltem Leder auf der Basis der Masse-Bilanz

	Wet-blue 1	Wet-blue 2
Sulfosuccinatangebot [% von Wet-blue]	10	10
Gesamttrockensubstanz des Wet-blue (GT) [%]	39,8	35,4
Hautsubstanz des ungefetteten Leders [% von GT]	90,72	87,15
Hautsubstanz des gefetteten Leders [% von GT]	77,97	73,61
Sulfosuccinatangebot [% von Hautsubstanz]	27,5	32,2
Sulfosuccinatgehalt im Leder [% von Hautsubstanz]	18	21
Relation Aufnahme/Angebot [%]	65	65

Zwischen den zwei Wet-blue stimmten die Relationen Fettaufnahme und -angebot überein. Die Relationen Aufnahme/Angebot kleiner als 100 % (65 %) waren eine Folge des Überschusses im Angebot und der damit verbundenen Sättigung der Aufnahmefähigkeit von Kollagen. Diese Methode führt zu aussagekräftigen Ergebnissen.

Die vorher beschriebenen Wirkungsunterschiede verschiedener C-Zahlen des Tensidmoleküles in bezug auf die Weichheit lässt sich nicht mit der durchschnittlich absorbierten Menge von Sulfosuccinaten im Leder begründen. Die bessere Weichmachung von C₁₄EO liegt an seinem besseren Eindringen und seiner besseren Verteilung im Leder und vermutlich in dem dadurch bedingten kleineren Gleitwiderstand zwischen den Strukturelementen des Kollagens. Die kleinere Oberflächenspannung der C₁₄EO-Sulfosuccinat-Emulsion begünstigt dabei die Umhüllung der Faser- und Kollagenfibrillen.

6.7 REM-Untersuchungen

Mittels REM-Untersuchung wurde die Modifizierung der Kollagenstruktur beobachtet. Die nachfolgenden REM-Bilder wurden aus der Mitte der Retikularschicht der Lederproben, ungefettet und mit 10 % Sulfosuccinatangebot gefettet, aufgenommen.

Zunächst ist eine relevante Isolierung und Abtrennung der Fasern mit der Fettung in 500-facher (Abb. 6.20-6.21) und 1000-facher Vergrößerung (Abb. 6.22-6.23) erkennbar. Bei der ungefetteten Probe sind dicke Faserbündel zu erkennen, im Gegensatz dazu in der gefetteten Probe Elementarfasern. Nach der Beobachtung von mit C₁₀EO-, C₁₄EO- und C₁₈EO-Sulfosuccinaten behandelten Lederproben an verschiedenen Stellen sowie aus unterschiedlichen Wet-blue kann festgestellt werden, dass ähnliche Ergebnisse der Fetteinwirkung der drei Sulfosuccinate auf die Leder(Kollagen)struktur in den Vergrößerungen 500-fach und 1000-fach zu sehen sind. Dies gilt auch bei Aufnahme einzelner Fasern in weiterer Vergrößerung von 6.500-fach, Abb. 6.24-6.26.

Schließlich sind die Kollagenfibrillen in den Fasern bei 20.000-facher Vergrößerung (Abb. 6.27-6.30) zu erkennen. Beim Blindversuch, ungefettet, befinden sich in den Fasern Spalten, außerdem sind einzelne Fibrillen in den Fasern nicht gut sichtbar. Die „trockenen“ Fibrillen, inflexible, nicht mit Fett umhüllt, reißen ab, dadurch kommen die Spalten in harten Fasern vor. Größere Spalten lassen sich auch bei C₁₈EO Lederproben erkennen. Bei C₁₀EO findet man weniger Spalten. Insbesondere bei C₁₄EO liegen die Spalten nicht vor, die Fibrillen sind schön vereinzelt.

In Abb. 6.31 werden die Fibrillen veranschaulicht. Im Bild sind freie Fibrillen, befindlich in Bereiche zwischen den Fasern, zu suchen (Fettung mit C₁₈EO).

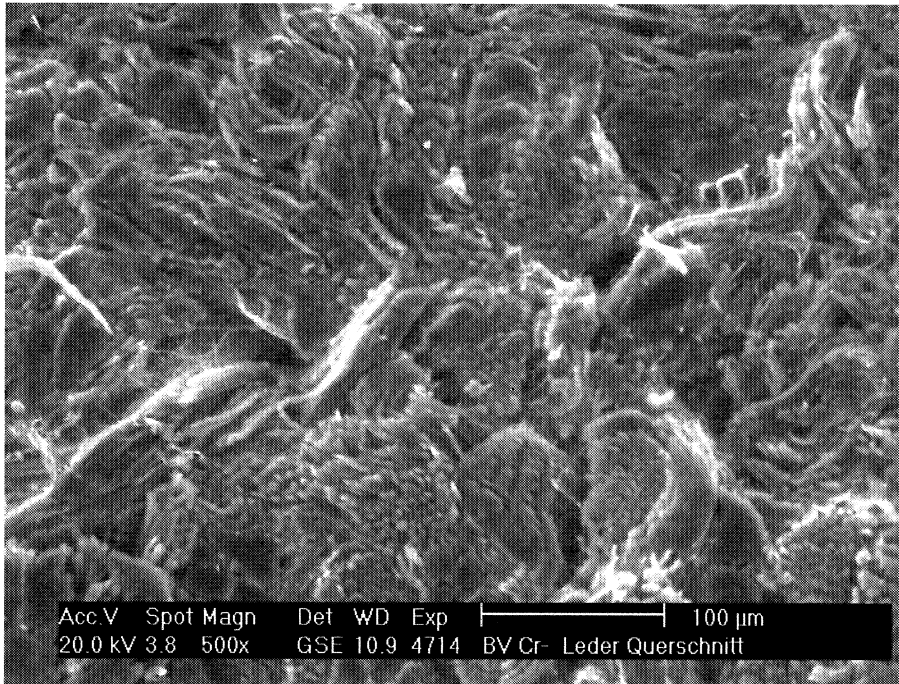


Abbildung 6.20: Chromgegerbtes ungefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

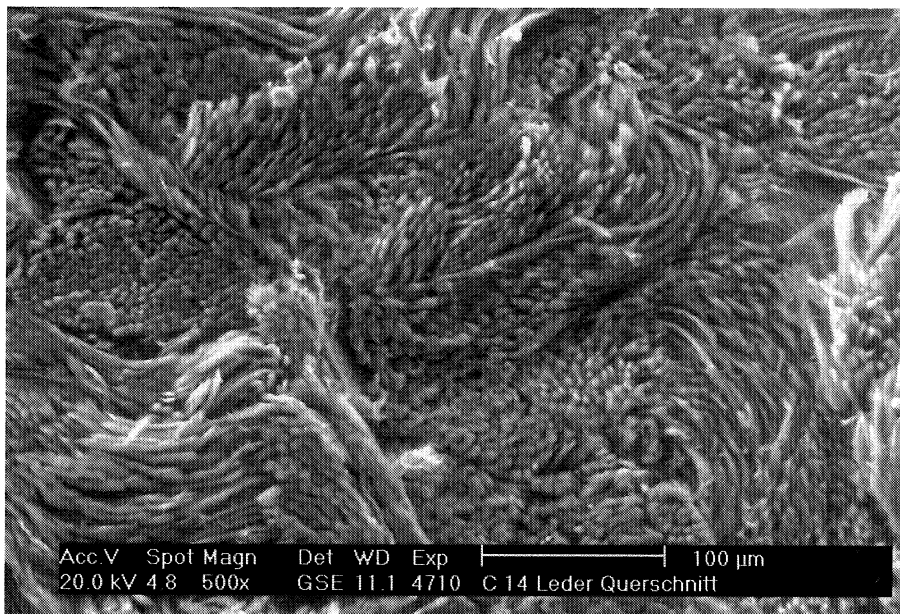


Abbildung 6.21: Chromgegerbtes mit C₁₄EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

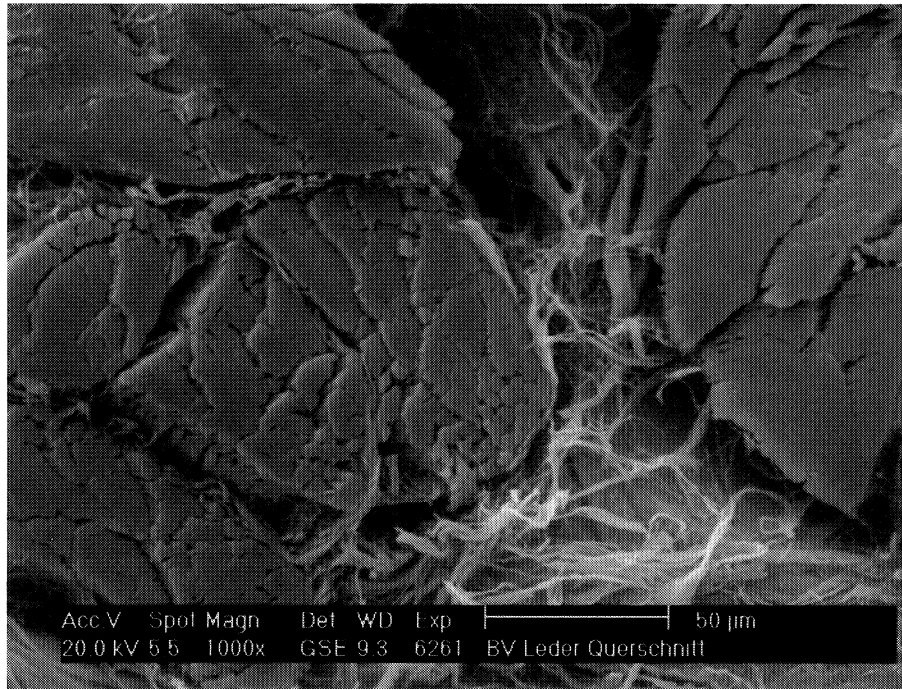


Abbildung 6.22: Chromgegerbtes ungefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

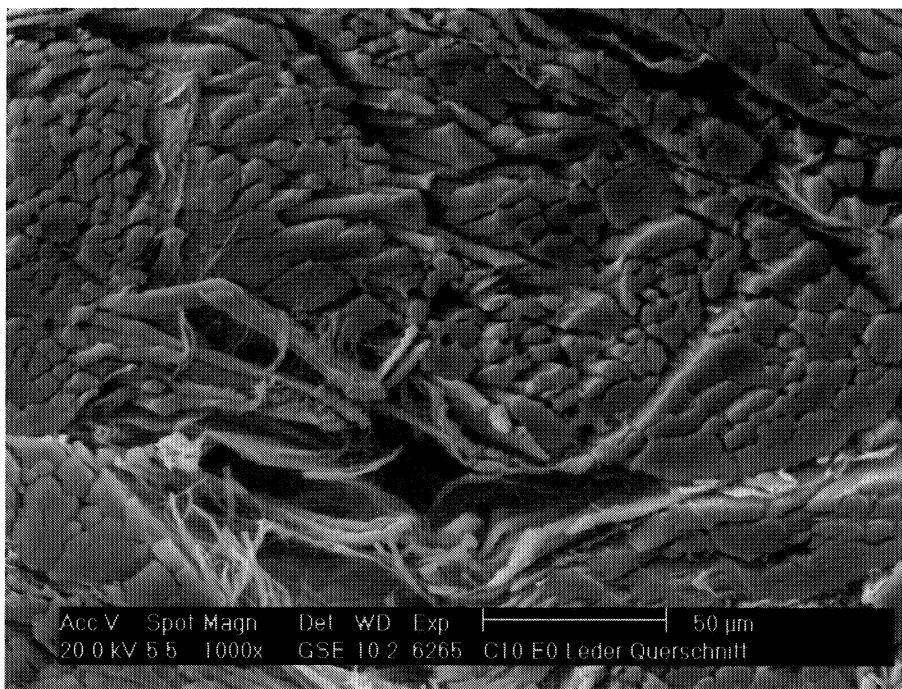


Abbildung 6.23: Chromgegerbtes mit C₁₀EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

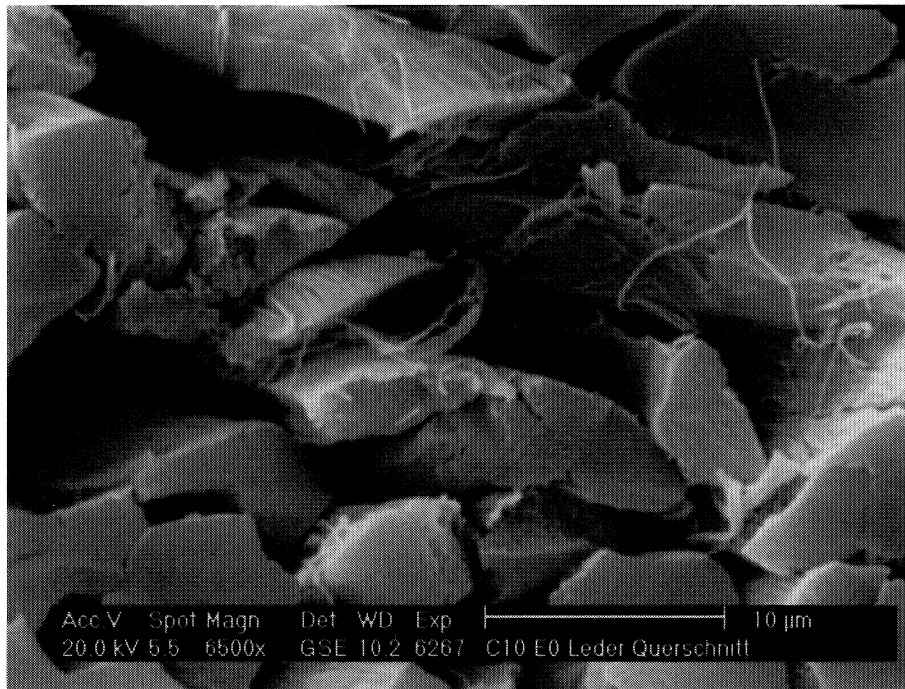


Abbildung 6.24: Chromgegerbtes mit C₁₀EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

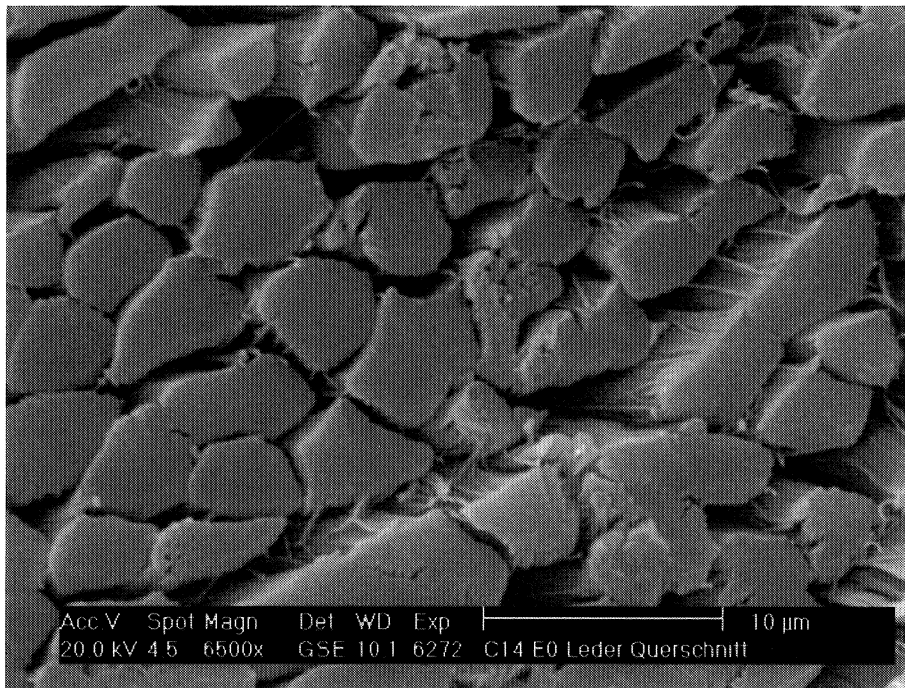


Abbildung 6.25: Chromgegerbtes mit C₁₄EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

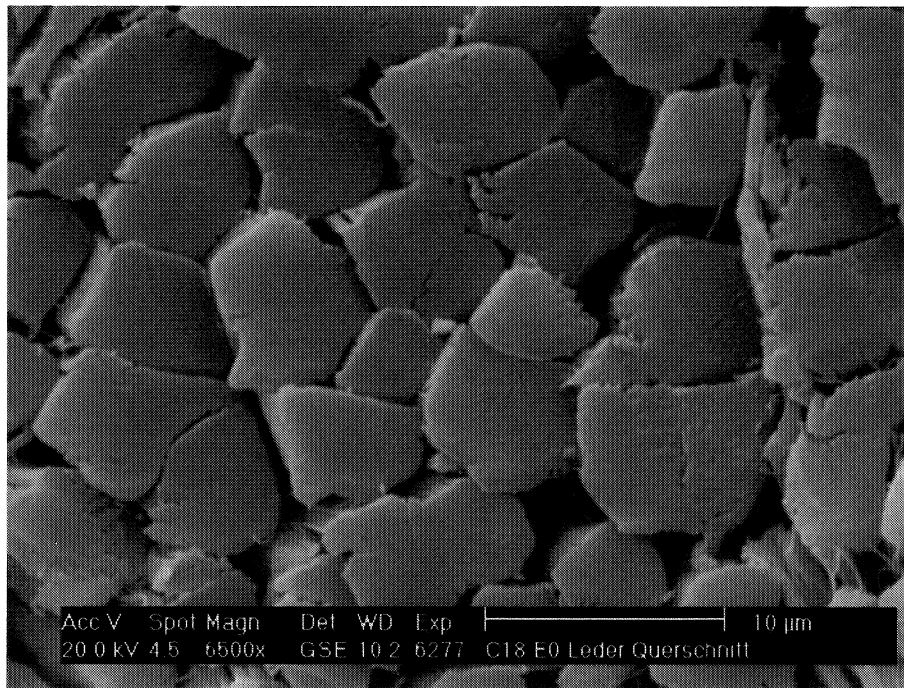


Abbildung 6.26: Chromgegerbtes mit C₁₈EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

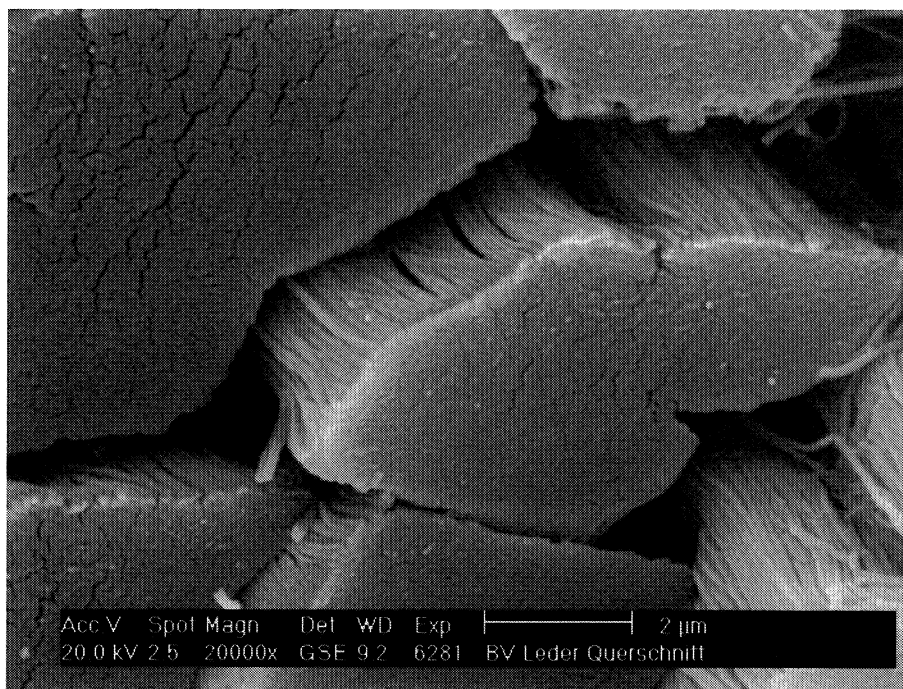


Abbildung 6.27: Chromgegerbtes ungefetteten Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

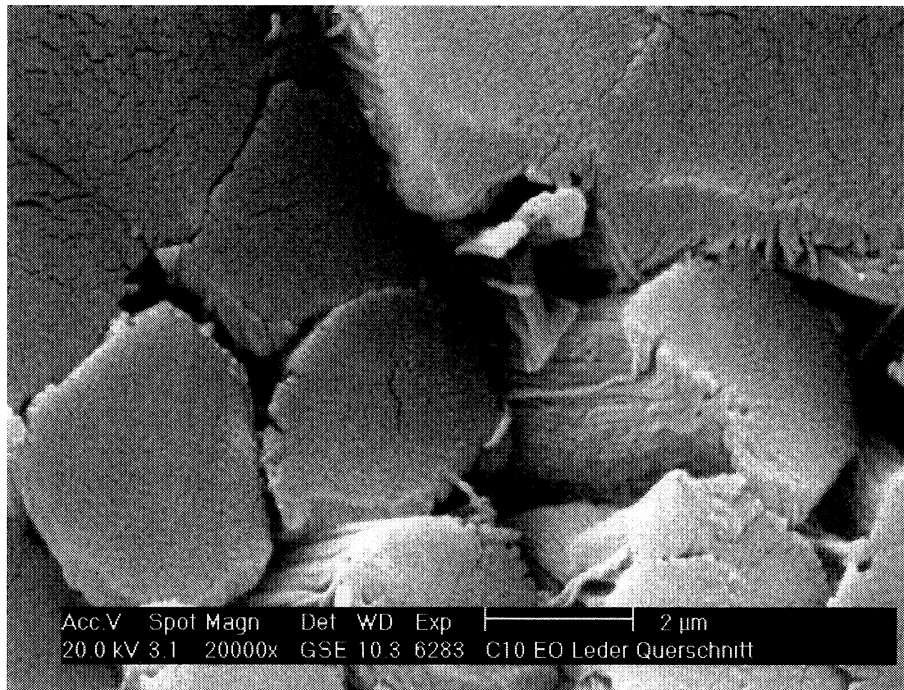


Abbildung 6.28: Chromgegerbtes mit C₁₀EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder.
Querschnitt, REM-Aufnahme

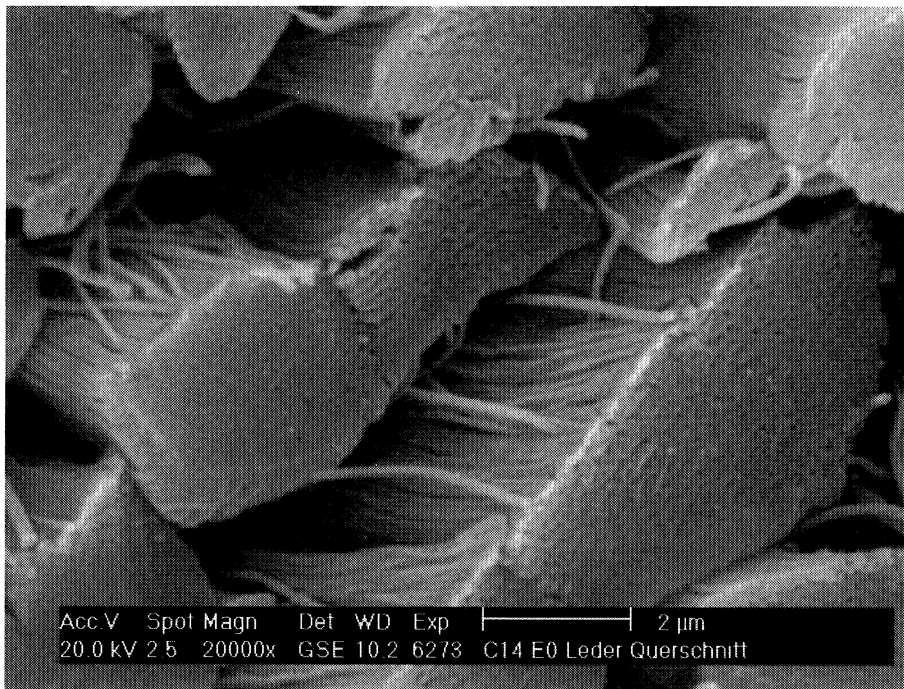


Abbildung 6.29: Chromgegerbtes mit C₁₄EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder.
Querschnitt, REM-Aufnahme

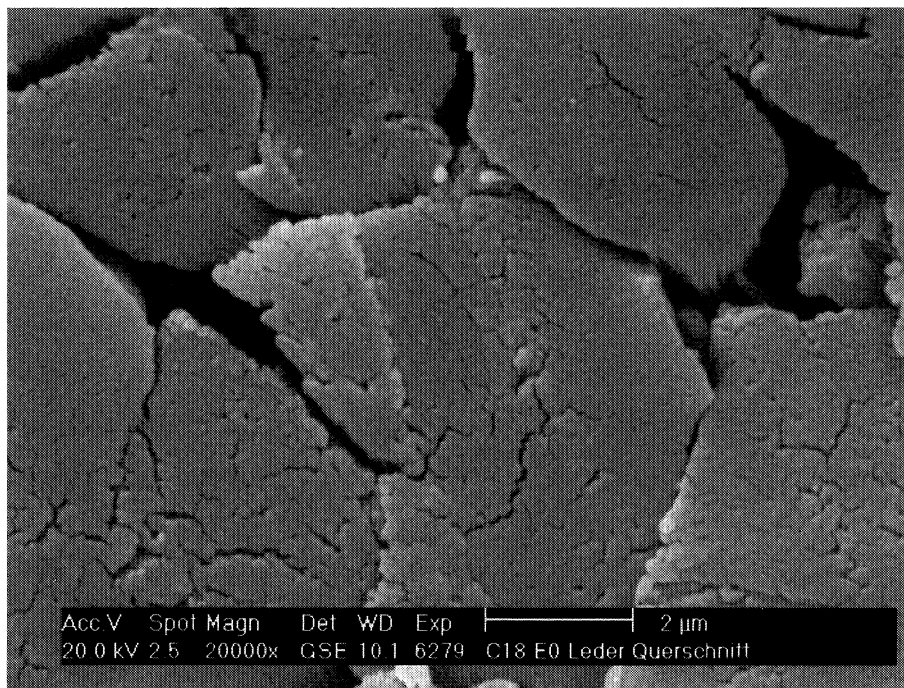


Abbildung 6.30: Chromgegerbtes mit C₁₈EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme

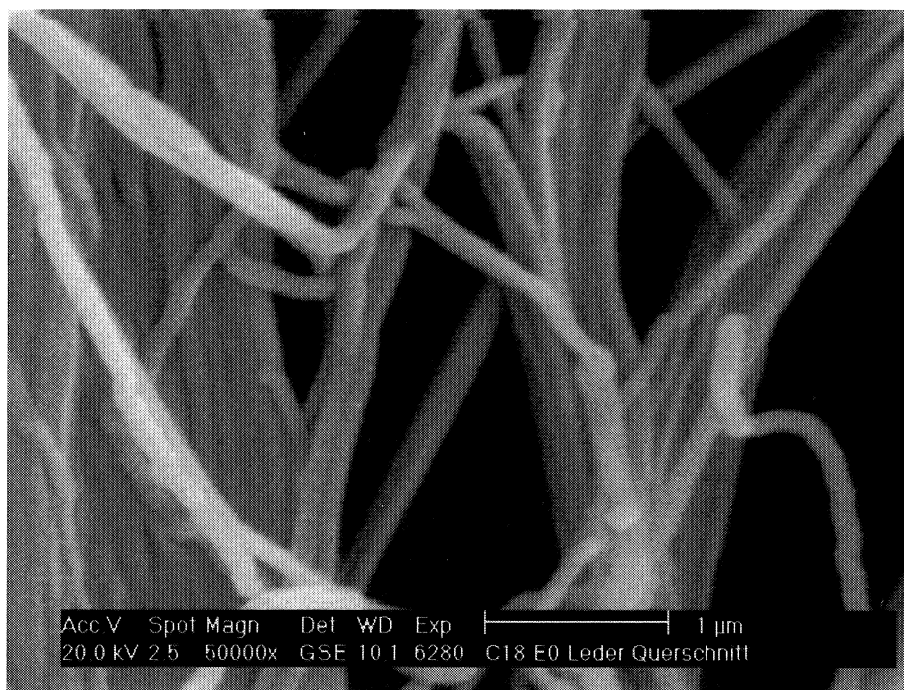


Abbildung 6.31: Kollagenfibrillen im chromgegerbten und gefetteten Leder

Aus den REM-Untersuchungen kann zusammenfassend folgendes festgestellt werden: 1) Die Fettung bewirkt erstens in großem Maße die Faserisolierung; 2) Die fettenden Substanzen dringen in die Fasern bis in die Fibrillen ein, und diese werden auch voneinander isoliert. Der unterschiedliche Effekt der Sulfosuccinate ist im fibrillären Bereich erkennbar; 3) Die Fibrillenumhüllung mit Fett macht die Fibrillen flexibel, verschiebar, dadurch wird die Flexibilität in der Kollagenstruktur erreicht.

In der Praxis der Lederfabrikation wird das Leder nach den Prozessen der Naßzurichtung (hierzu gehört die Fettung) getrocknet und weichgemacht. Nach dem Trocknungsprozeß wird das Leder in einem Zwischenlager abgelegt. Dies führt dazu, übertriebene Zonen oder zu feuchte Stellen im Leder auszugleichen. Nach der erfolgten Konditionierung wird das Leder durch mechanische Arbeitsprozesse bearbeitet. Die isolierten Fasern und Fibrillen werden getrennt und das Leder erhält die eigentliche Weichheit. Die Prozesse zum Weichmachen des Leders sind [199, 200]: 1) Stollen: Das Leder wird bei einem Wassergehalt von 20-30 % gebogen, bei maschineller Bearbeitung mit der Armstollmaschine, der Universal-Stollmaschine (Typ Schödel), Walzen-Stollmaschine (Typ Mercier) oder mit der Durchlauf-Vibrationsmaschine (Typ Molissa); 2) Millen: Das Leder wird bei einem Wassergehalt von 18-25 % in einem schnellaufenden rotierenden Walkfaß von etwa 12-16 Umdrehungen/min gestaucht. Das wird vorwiegend für Velour- und Spaltleder, für weiche Polster-, Bekleidungs- und rustikale Oberledersorten angewendet.

6.8 Einfluß des Fettangebotes auf die Lederweichheit

Die Frage - wieviel Fettungsmittel für die Fettung benötigt wird - sollte beantwortet werden, um die Aspekte der Fettablagerung und die Mechanismen der Fettung zusammenhängend betrachten zu können. Es wurde am Beispiel der Applikation des Fettungsmittels C₁₄EO-Sulfosuccinat, die Weichheitsabhängigkeit von den Fettangeboten an Wet-Blue untersucht (Abb. 6.32). Als Ausdruck für die Weichheit wird die Biegesteifheit verwendet.

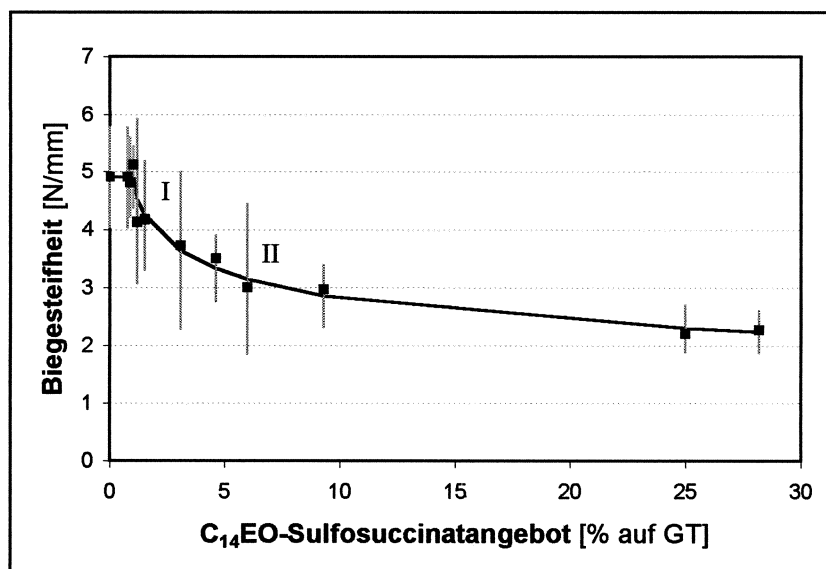


Abbildung 6.32: Abhängigkeit der Biegesteifheit des Leders vom C₁₄EO-Sulfosuccinatangebot

In der Kurve sind zwei wichtige Bereiche zu erkennen. Bei einem Fettangebot um 1,2 % (I) wird der erste deutlich weichmachende Effekt durch Abnahme der Biegesteifheit erreicht. Das wird auf eine gewisse Isolierung und Beweglichkeit der Kollagen-elemente durch partielle Oberflächenbedeckung mit dem Fettungsmittel zurückgeführt. Interessant ist der zweite Bereich bei einem Fettangebot über 6 % (II), bei dem der größte weichmachende Effekt eintritt. Es wird angenommen, dass bei den Angeboten von 1,2 % bis 6 % die Bedeckung der Fibrillen mit Fett durch hydrophobe Wechselwirkung der Tensidmoleküle mit Kollagen entsteht und gegen 6 % weitgehend Teil abgeschlossen ist. (Hier stehen diese 6 % in gutem Einklang mit dem Ausgang der Tablettentests, bei denen der Effekt eines Angebotes von 5 % bis 7,5 % auf die Weichheit am größten war.)

6.9 Berechnung der Fettbedeckung der Strukturelemente des Kollagens

Die oben genannten erforderlichen Fettangebote für die Lederweichmachung sollen mit der Menge für die totale und partielle Bedeckung der Strukturelemente des Kollagens in Monomolekularschichten von fettender Substanz in Zusammenhang gebracht werden. Zur Berechnung dieser Fettmenge wurden folgende Größen berechnet: Einerseits die Dimensionen von Sulfosuccinatmolekülen (nach Computer-Simulation) und die von ihnen belegte Oberfläche in senkrechter und paralleler Anordnung; Andererseits die Oberfläche der Fasern, Fibrillen und Mikrofibrillen mit Hilfe von bekannten Angaben

zur Kollagenstruktur, bzw. die Oberflächen-Funktionalität des Kollagens unter Nutzung vorhandener Literaturdaten der Computer-Simulation zu den Kollagenmikrofibrillen.

6.9.1 Dimension des Sulfosuccinatmoleküles

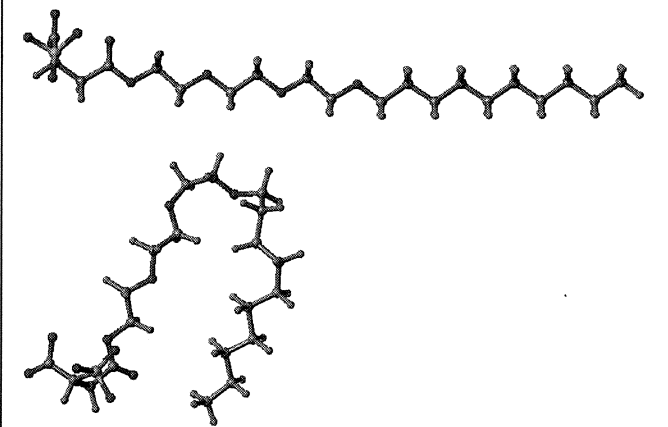
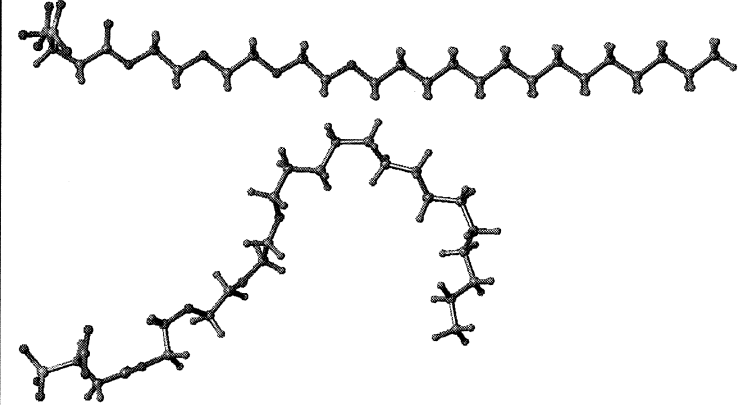
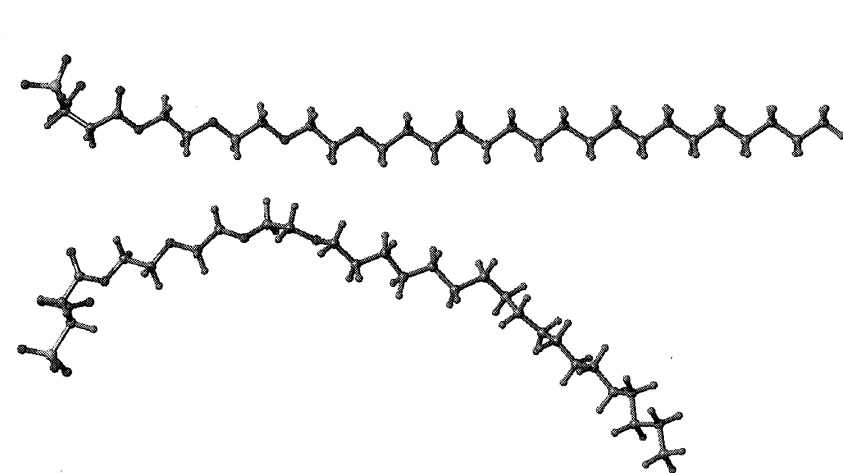
Mit Hilfe von Dynamik-Simulationen wurde die Endstruktur des Sulfosuccinates dargestellt (Abb. 6.33). Den bei der Simulation berechneten Strukturen wurden die Abstände zwischen den C-Atomen C_1 (s. Abb. 5.1) und dem letzten C-Atom der aliphatischen Kette entnommen und Mittelwerte mw , Standardabweichungen s , Maxima max und Minima min berechnet. Die Moleküle können offenbar in den verschiedensten „geknäulten“ Formen vorliegen, die gestreckte Struktur ist (thermodynamisch) unwahrscheinlich.

6.9.2 Totale Bedeckung

Die Oberfläche der einzelnen Strukturelemente des Kollagens wurde bezogen auf einen 1 cm^3 großen Würfel von acetonentwässerter Blöße mit der scheinbaren Dichte von $0,5 \text{ g/cm}^3$, ähnlich wie bei Reich und Oertel [86] berechnet. Es wurden die Masse, das Volumen und die Zahl von Kollagenmolekülen in $0,5 \text{ g}$ der acetonentwässerten Blöße für das Kollagenmolekül mit der Molmasse = 300.000 , $L = 280 \text{ nm}$ und $\phi = 1,4 \text{ nm}$ berechnet, und aus diesen Zahlen wurden die entsprechenden Werte für die Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern von 1 cm Länge (Tabelle 6.6) bestimmt.

Tabelle 6.6: Mantelfläche der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in einem 1 cm^3 Würfel von acetonentwässerter Blöße

	Mikrofibrillen	Fibrillen	Elementare Fasern
Durchmesser [nm]	3,8	100	5000
Fläche pro Element [nm^2]	$1,193 \cdot 10^7$	$3,14 \cdot 10^9$	$1,57 \cdot 10^{11}$
Zahl der Elemente	$3,3 \cdot 10^{12}$	$4,9 \cdot 10^9$	$1,96 \cdot 10^6$
Mantelfläche [m^2]	393,7	15,386	0,308

n	Gestreckte Molekülform und Struktur nach Dynamiksimulation	Abstände* [Å], Statistik
10		mw 15,66 s 7,54 max 27,83 min 5,65
14		mw 21,58 s 5,49 max 32,39 min 13,67
18		mw 31,83 s 2,42 max 37,56 min 26,73

Maßstab für alle Graphiken:

(5 Å, Unterteilung 1 Å)

* Abstände zwischen den C-Atomen C_1 und dem letzten C-Atom der aliphatischen Kette: Mittelwerte mw, Standardabweichungen s, Maxima max und Minima min

Abbildung 6.33: Molekülform, Struktur und Dimension des Sulfosuccinates nach Dynamiksimulation

Die Berechnung der Fettmenge bei Bedeckung der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in senkrechter und paralleler Anordnung, für die geknäulte Form (minimale Moleküllänge) und gestreckte Form (maximale Moleküllänge) der Sulfosuccinate wurde unter Nutzung der Dimensionen der Fettmoleküle (Abb. 6.33) und deren Oberfläche, der Mantelfläche und der Molekülmasse der C₁₀EO, C₁₄EO und C₁₈EO-Sulfosuccinate von bzw. $8,542 \cdot 10^{-22}$ g, $9,4753 \cdot 10^{-22}$ g und $10,40 \cdot 10^{-22}$ g durchgeführt. Daraus resultieren die Tabellen 6.7 und 6.8.

Tabelle 6.7: Fettmenge zur Bedeckung der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in senkrechter Anordnung

Sulfosuccinat	Durchmesser [nm]	Oberfläche des Fettmoleküles in senkrechter Anordnung [nm ²]	Fettmasse auf Kollagen bei der Bedeckung [%]		
			Mikrofibrillen	Fibrillen	Elementare Fasern
C ₁₀ EO	0,814	0,52	129	5,05	0,10
	0,308	0,074	909	35,52	0,71
C ₁₄ EO	0,814	0,52	144	5,61	0,11
	0,308	0,074	1008	39,40	0,79
C ₁₈ EO	0,814	0,52	158	6,15	0,12
	0,308	0,074	1107	43,25	0,86

Tabelle 6.8: Fettmenge zur Bedeckung der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in paralleler Anordnung

Sulfosuccinat	Durchm. [nm]	Länge [nm]	Oberfläche des Fettmoleküles in paralleler Anordnung [nm ²]	Fettmasse auf Kollagen bei der Bedeckung (%)		
				Mikrofibrillen	Fibrillen	Elementare Fasern
C ₁₀ EO	0,814	0,565	0,4598	146	5,7	0,11
	0,308	2,783	0,857	78	3,1	0,06
C ₁₄ EO	0,814	1,367	1,113	67	2,6	0,05
	0,308	3,239	0,999	74,7	2,9	0,06
C ₁₈ EO	0,814	2,673	2,176	37,6	1,5	0,08
	0,308	3,756	1,157	70,8	2,8	0,06

6.9.3 Partielle Bedeckung

Die Berechnung der Fettbedeckung infolge der Anlagerung von Fetten nur über elektrostatische Wechselwirkung mit basischen Aminogruppen wurde aus Daten der Computer-Simulation von Buttar, Docherty, Tricker und Swart [2, S.27] durchgeführt. Nach den Autoren liegen in der Mikrofibrille 34 oberflächliche basische Aminogruppen in dem Kollagenmolekül (Tab. 6.9) vor. Aus der Relation für die Oberfläche $A = \pi DL$ der Fibrille und der Mikrofibrille wurde die Zahl der oberflächlichen basischen Aminogruppen in der Fibrille eingeschätzt.

Tabelle 6.9: Dimension der Mikrofibrillen und Fibrillen und Zahl der basischen Aminogruppen

	L [nm]	ϕ [nm]	Basische Aminogruppen in der Oberfläche
Mikrofibrille*	10,31	3,8	34
Fibrille**	10,31	100	894

* Buttar u.a. [2]

** geschätzt

Folgende Parameter wurden zur Berechnung der Fettmenge zur Bedeckung der Fibrillen genutzt und führten zur Tabelle 6.10:

- Oberfläche der Fibrille = 3237 nm^2
- Masse der Fibrille = $1,05162 \cdot 10^{-16} \text{ g}$
- Belegte Oberfläche von einem C_{14}EO Molekül in senkrechter Anordnung ($L \cong 2,158 \text{ nm}$ und $\phi \cong 0,55 \text{ nm}$ für halb geknäulte Moleküle): $0,2375 \text{ nm}^2$
- Belegte Oberfläche von einem C_{14}EO Molekül in paralleler Anordnung ($L \cong 2,158 \text{ nm}$ und $\phi \cong 0,55 \text{ nm}$ für halb geknäulte Moleküle): $1,1869 \text{ nm}^2$
- Masse C_{14}EO Molekül: $9,473 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

Tabelle 6.10: Fettmenge zur totalen und partiellen Bedeckung der Fibrille mit C_{14}EO

Anordnung		Totale Bedeckung	Partielle Bedeckung (Anlagerung an Aminogruppen des Kollagens)
Senkrecht	Fibrille-Oberfläche [nm^2]	3237	212
	% Masse C_{14}EO auf Koll.	12,3	0,85
Parallel	Fibrille-Oberfläche [nm^2]	3237	1061
	% Masse C_{14}EO auf Koll.	2,5	0,85

6.9.4 Diskussion über die Fettablagerung

Sehr hohe bzw. sehr kleine Fettmengen wären bei Fettbedeckung der Mikrofibrillen bzw. der elementaren Fasern erforderlich (Tabelle 6.7 und 6.8). Die Größenordnung der eingesetzten Fettangebote (Abb. 6.32, 1,2 bis 28 %) deutet auf offensichtliche Bedeckung der Fibrillenoberfläche hin. Das stimmt mit den Ergebnissen von Reich und Oertel [86] überein. Aus Beobachtungen über das Prinzip des Zusammenhalts der Fibrillen innerhalb der Elementarfasern [78] ist bekannt, dass irgendeine kovalente Bindung im Sinne eines irreversiblen Zusammenwachsens der Fibrillen nicht existiert; die einzelnen Fibrillen sind untereinander in beachtlichem Maße verschiebbar. Frühere elektronenmikroskopische Untersuchungen [201] beweisen, dass die Moleküle in nativen Fibrillen voneinander im Abstand von 60-70 nm versetzt sind. Es entsteht prinzipiell die Möglichkeit zur Einlagerung der Fette zwischen den Fibrillen.

Über das sterische Verhältnis wird die senkrechte Anordnung der mehr oder weniger geknäulten Sulfosuccinatmoleküle auf den Fibrillen bevorzugt angenommen. Das basiert auf den Ergebnissen der Tabelle 6.7 (5,6 % - 39,4 % für C₁₄EO senkrecht), der Tabelle 6.8 (2,6 % - 2,9 % für C₁₄EO parallel) und der Abb. 6.32 (Erreichen des Plateaus ab 6 % Fettangebot), wobei die berechneten Fettmengen bei paralleler Anordnung zu klein sind. Die Form des Sulfosuccinatmoleküls schwankt mit hoher Wahrscheinlichkeit in Richtung zur geknäulten Struktur (über 5,6 %), da größere Fettmengen auf Kollagen im Fall der gestreckten Sulfosuccinatstruktur (39,4 %) in den Fettungsversuchen nicht verwendet worden waren (sowie es auch in der allgemeinen Praxis der Lederfabrikation nicht üblich).

Die geringere Weichheit der mit C₁₀EO (Abschnitte 6.3 und 6.5) gefetteten Leder hängt mit dem Fetteindringen in tiefere Strukturen (Mikrofibrille, u.s.w.) zusammen. Deshalb kam es zu weniger Ablagerungen auf den Fibrillen. Bei der Verwendung von C₁₈EO wurden weniger weiche Leder erhalten als mit C₁₄EO. Dafür war die schlechte Verteilung der größeren Sulfosuccinatmoleküle die Ursache, die zur Fettablagerung auf den Fasern führte und daher die Fibrillen nicht erreichte.

Die partielle Bedeckung mit Fettmolekülen ausschließlich infolge der elektrostatischen Anziehungskräfte mit daraus resultierenden Salzbindungen zwischen anionischen Sulfo-Gruppen der Fettungsmittel und den positiv geladenen Aminogruppen des Kollagens,

ergibt eine sehr geringe Fibrillen-Bedeckung (Tabelle 6.10), die im Fall der senkrechten Anordnung noch klein wäre (partiell = 212 nm^2 / total = 3237 nm^2). Das bedeutet: Für eine größere Fibrillen-Isolierung und -Beweglichkeit soll die Adsorption von Fettungsmitteln mit zusätzlichen anderen Wechselwirkungen in Frage kommen.

Ein Fettmolekül, dessen polarer Rest in Wechselwirkung mit einem polaren Rest des Kollagens steht, könnte dabei hydrophobe Wechselwirkungen über seine unpolaren Rest (van-der-Waals Kräfte) mit einem unpolaren Rest des Kollagens eingehen. Die Anlagerung von hydrophoben Kohlenwasserstoffresten eines nicht primär ionisch gebundenen Moleküles über van-der-Waals-Kräfte kann auch möglich sein.

6.10 Kritische Mizellbildungskonzentration

Das Ziel hierbei war es, das Vorkommen der zwei Arten von Wechselwirkung, die elektrostatische und die hydrophobe, zu erfassen. Zu der hydrophoben Wechselwirkung ergibt sich dabei die Frage, ob die Anlagerung der hydrophoben Kohlenstoffreste entweder zwischen Tensidmolekülen untereinander oder zwischen Tensid- und Kollagenmolekül erfolgt, und weiterhin ihre Orientierung. Das wurde basierend auf den unterschiedlichen Mechanismen der Adsorption von Tensiden auf Feststoffoberflächen, unterhalb und oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration, untersucht. Die cmc der Sulfosuccinate in Wasser wurde bestimmt. Es wurde der Einfluß der Konzentration (c) der wässrigen Sulfosuccinatlösungen unterschiedlicher Kettenlänge auf die Oberflächenspannung (σ) bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abb. 6.34.

Im Bereich niedriger Sulfosuccinatkonzentrationen nahm σ deutlich ab. Das wird auf die Bildung von Adsorptionsschichten an der Oberfläche zurückgeführt und endet mit der Sättigung der Wasseroberfläche mit den dicht gepackten Tensidmolekülen. Darüber erreichte σ das Plateau. Oberhalb der cmc werden einzelne Tensidmoleküle in der Lösung thermodynamisch instabil. Sie bilden in wässriger Lösung Mizellen und in Kontakt mit Grenzflächen lagern sie sich an, wobei hydrophobe Kohlenstoffreste in Wechselwirkung treten.

Bei den C_{10}EO - und C_{14}EO -Sulfosuccinaten durchlief σ erst ein Minimum und eine kurze Steigerung, ehe sich der konstante Wert oberhalb der cmc einstellte. Das Minimum wird, wie bei vielen anderen Tensiden, auf Verunreinigungen zurückgeführt [202].

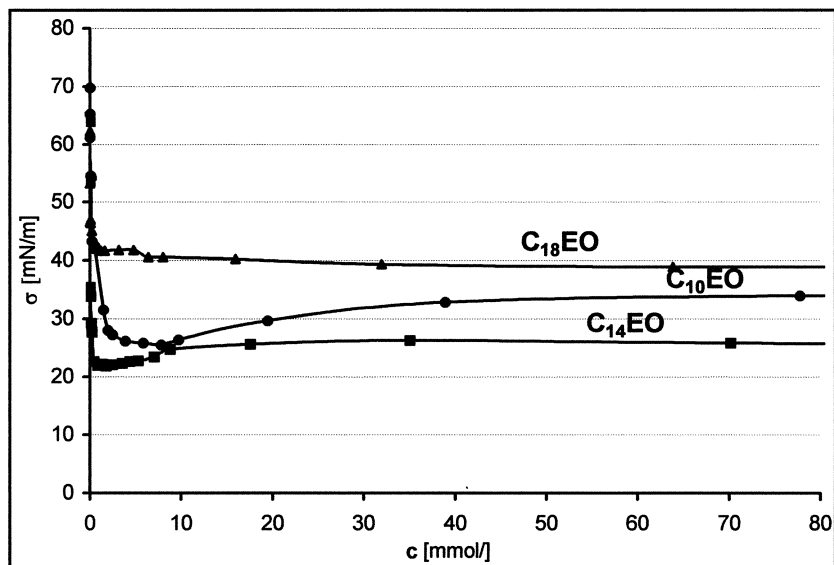


Abbildung 6.34: Oberflächenspannung σ der wässrigen Lösungen von C₁₀EO-, C₁₄EO- und C₁₈EO-Sulfosuccinaten in Abhängigkeit von der Konzentration c bei 23 °C

Zum Schluß wurde oberhalb der cmc bei allen drei Sulfosuccinaten das auf die Ausbildung der Mizellaren-Aggregate zurückzuführende Plateau erreicht.

Die Abnahme von σ des Wassers durch den Tensidzusatz, die bei dem C₁₄EO-Tensid am größten war, begünstigt die Benetzung des Kollagens bei der Fettung und verbessert dadurch die Fettverteilung im Leder und dessen Weichheit.

Zur Bestimmung der cmc wurde σ über $\log c$ aufgetragen (Abb. 6.35). Die Knickpunkte in den σ/c -Kurven sind die jeweiligen cmc-Werte in der Tabelle 6.11.

Die cmc ändert sich entsprechend der Traubeschen Regel [203, 204]: Je höher die Kohlenstoffzahl desto niedriger die cmc.

Tabelle 6.11: Kritische Mizellbildungskonzentration der Sulfosuccinate

Sulfosuccinat	cmc [mmol/l]
C ₁₀ EO	8
C ₁₄ EO	2
C ₁₈ EO	0,4

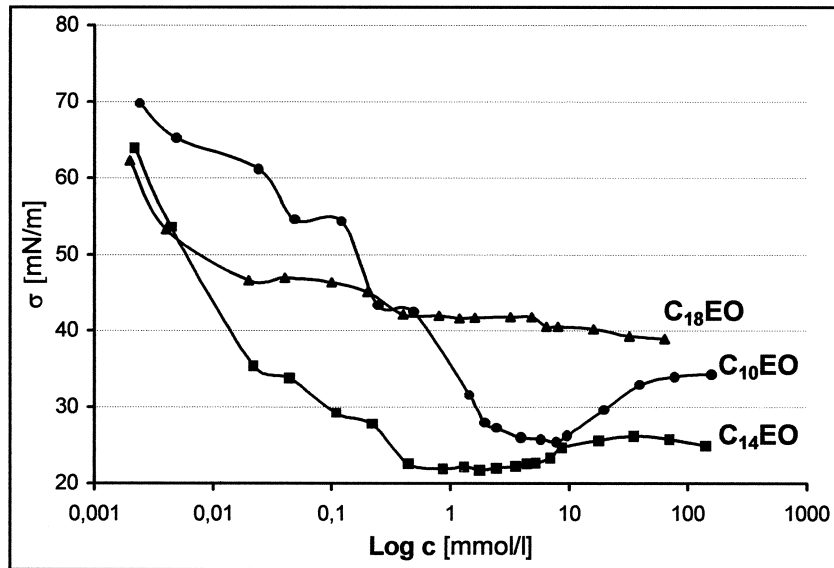


Abbildung 6.35: Oberflächenspannung σ der wässrigen Lösungen von C₁₀EO-, C₁₄EO- und C₁₈EO-Sulfosuccinaten in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration c bei 23 °C

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Temperatur auf σ und cmc bei 23 °C und 50 °C untersucht. Die Abb. 6.36 zeigt, dass σ bei gleicher cmc bei 50 °C niedriger als bei 23 °C ist. Deshalb konnten die aufgeführten cmc bei den Betrachtungen zum Einsatz von Emulsionen in Wet-blue bei 50 °C herangezogen werden.

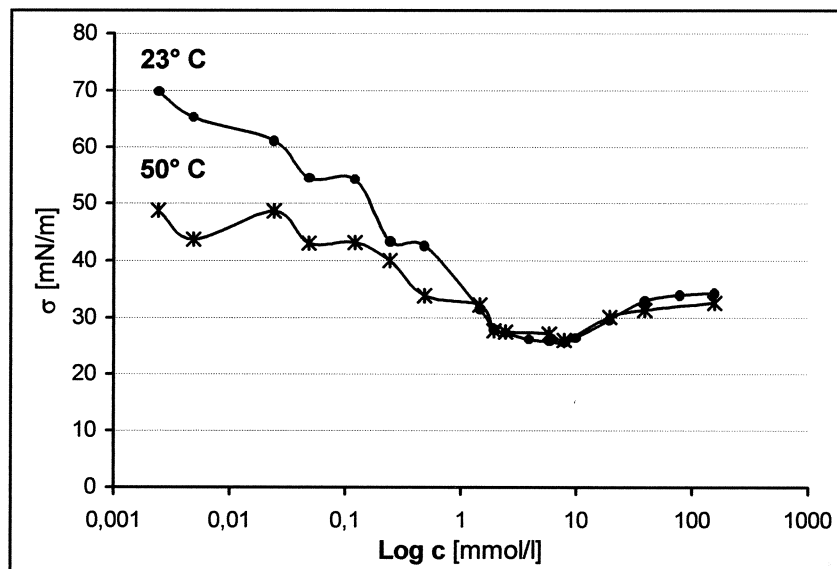


Abbildung 6.36: Oberflächenspannung σ der wässrigen Lösungen von C₁₀EO-Sulfosuccinat in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration c bei 23 °C und 50 °C

Bei der Applikation von C₁₀EO-, C₁₄EO- und C₁₈EO-Sulfosuccinaten wurde die Konzentration der Flotte des Systems Wet-blue/Wasser/Fettungsmittel kalkuliert und in

Abb. 6.37 die Biegesteifheit in Abhängigkeit vom Fettangebot als Konzentration der Flotte aufgetragen. In den Kurven sind die oben bestimmten cmc der Tensidlösungen angegeben.

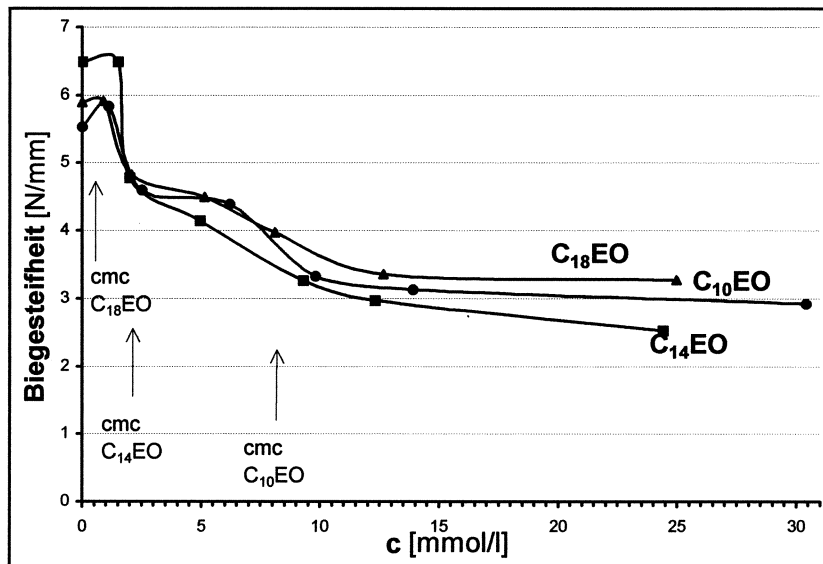


Abbildung 6.37: Biegesteifheit der mit C₁₀EO-, C₁₄EO-, und C₁₈EO-Sulfosuccinaten behandelten Leder in Abhängigkeit von der Konzentration c und in Beziehung zur cmc

Beim C₁₈EO ist die cmc sehr niedrig und die Bedingungen für hydrophobe Wechselwirkungen werden mit allen Angeboten erfüllt. Beim C₁₀EO wird bei Konzentrationen oberhalb der cmc die Biegesteifheit durch die größere Fettaufnahme und die hydrophobe Wechselwirkung kleiner. Auf den Mechanismus bei den C₁₄EO-Produkten wurde bereits eingegangen (Abschnitt 6.8).

Um die Bedeutung der cmc für die Praxis herauszuarbeiten, wurde bei einem Angebot von 6 % C₁₄EO-Sulfosuccinat auf GT des Wet-blue durch die Veränderung der Raten der Dosierung einmal mit Flotten unter und einmal über der cmc gearbeitet, und anschließend der Fettgehalt der Leder bestimmt. Ein Versuch ohne Sulfosuccinat diente als Blindversuch:

- 1) Blindversuch: ohne Sulfosuccinat;
- 2) Behandlung oberhalb der cmc: 6 % C₁₄EO-Sulfosuccinat auf GT des Wet-blue
- 3) Behandlung unterhalb der cmc: 6 % C₁₄EO-Sulfosuccinat auf GT des Wet-blue

Die Fettaufnahme wurde aus der Abnahme der Hautsubstanz über die Analyse des Gesamtstickstoffgehaltes kalkuliert. Die auf die GT bezogenen Fettaufnahmen enthält Tabelle 6.12.

Tabelle 6.12: Sulfosuccinat-Aufnahme der mit unterschiedlichen Flottenkonzentrationen gefetteten Leder

C₁₄EO-Sulfosuccinat [6,0 % auf GT]	Hautsubstanz [% auf GT]	Sulfosuccinat-Aufnahme [% auf GT]
Blindversuch (0 %)	88,2	-
C > cmc	83,0	5,9
C < cmc	85,5	3,0

Mit der Emulsion, die das Sulfosuccinat in Konzentrationen oberhalb der cmc enthielt, wurde die deutlich beste Fettaufnahme erreicht. Das unterstreicht die Bedeutung der cmc und der hydrophoben Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen. Die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit liegen veröffentlicht vor [205].

Aus der Berechnung der Fettbedeckung und der Feststellung der hydrophoben Wechselwirkung über die cmc kann folgendes geschlußfolgert werden: Bei Fettung oberhalb der cmc steuert die hydrophobe Wechselwirkung die Fettablagerung auf der Kollagenstruktur, hervorgerufen durch eine Art von Mizellbildung. Nach der Sättigung der positiv geladenen Aminogruppen durch elektrostatische Wechselwirkung stellen sich hydrophobe Kohlenstoffreste der Fettmoleküle über van-der-Waals-Kräfte aufeinander. Die Fettmoleküle ordnen sich senkrecht zu den Kollagenmolekülen hauptsächlich in Fibrilloberflächen an, indem sich hydrophile Anteile erster anionischer Fettmoleküle zu den positiv geladenen polaren Gruppen des Kollagens richten und zu ionischer Bindung führen. Hydrophile Anteile weiterer absorbierter Moleküle richten sich infolge elektromagnetischer Abstoßung zu den zuerst fixierten negativen Kopfgruppen des Fettes nach außen - zur wässrigen Phase (s. Abb. 4.3 (b-II), S.37). Die senkrechte Anordnung steht in Einklang mit den Vorstellungen von Pankhurst [93] und Küntzel und Nénaon [94] (s. S. 35).

6.11 Umwandlung des isoelektrischen Punktes des Kollagens

Die Charakterisierung der chemischen Modifizierung des Kollagens mit der Fettung und die Bestätigung der bisher dargestellten Adsorption von Fettungsmittel über zwei Wechselwirkungsarten wurde über die Bestimmung des isoelektrischen Punktes - IEP des Kollagens durchgeführt.

Die Änderung des IEP bei der Überführung von Haut in Leder und dessen Behandlung wird üblicherweise als ein wichtiger Parameter zur Führung aller Prozesse und Arbeitsgänge bezeichnet. Genügend Überlegungen zum IEP des Kollagens sind in der Literatur vorhanden. Es gibt aber kaum aktuelle Daten von experimentellen Messungen des IEP nach dem Ablauf von Arbeitsgängen. Die hier dargestellten Messungen sind ein interessanter Beitrag über den Einsatz von Meßmethoden des Zeta-Potentials bei der Ermittlung des isoelektrischen Punktes des Kollagens. Sie zeigen die Bedeutung der Fettung auf den IEP des Kollagens, die zur Durchführung von anderen Arbeitsgängen der Naßzurichtung, wie Färben und Nachgerbung, nützlich sein kann.

Die Messungen des Zeta-Potentials erfolgten an sehr geringen Probemengen (0,05 g), so dass die Untersuchung an Hautpulver, standardisiertes und homogenes Material, günstiger als an Wet-blue war. Hautpulvertabletten können leichter zerfasert werden, um Proben herauszunehmen. Die Tabletten wurden unter Verwendung von 0 %, 1 %, 1,5 %, 3 % und 6 % an C₁₀EO-, C₁₄EO- und C₁₈EO-Sulfosuccinat-Angeboten hergestellt. Nach einer Woche wurde das Zeta-Potential gemessen. Der IEP wird als pH-Wert bei null Zeta-Potential in den Kurven der Abb. 6.38, 6.39 und 6.40 abgelesen.

Die Ergebnisse zeigen den Einfluß der eingesetzten Fettmenge auf die Blockierung der positiven Aminogruppen des Kollagens nach der elektrostatischen Wechselwirkung mit anionischen Sulfosuccinaten. Nach der Sättigung der Aminogruppen zur ionischen Bindung ist keine Änderung des IEP mehr zu erwarten. Für C₁₀EO, C₁₄EO und C₁₈EO, wurden relevante (maximale) Verschiebungen des IEP von bzw. 1 %, 1,5 %, und 3 % festgestellt. Ab diesen Angeboten sollte die Aufnahme der Fettungsmittel nur über hydrophobe Wechselwirkung mit den Kohlenwasserstoffresten der Tenside erfolgen. Das stimmt mit der oben vorgestellten hydrophoben Wechselwirkung oberhalb der cmc überein. Die Umwandlung des IEP hängt von der Kettenlänge ab. Je kleiner die Kettenlänge ist, desto weniger Fetteinsatz wird benötigt. Das ist folgerichtig, weil bei kleinerer C-Zahl der Kohlenwasserstoffreste der Anteil von funktionellen SO₄-Gruppen im Sulfosuccinat für ionische Bindung größer wird.

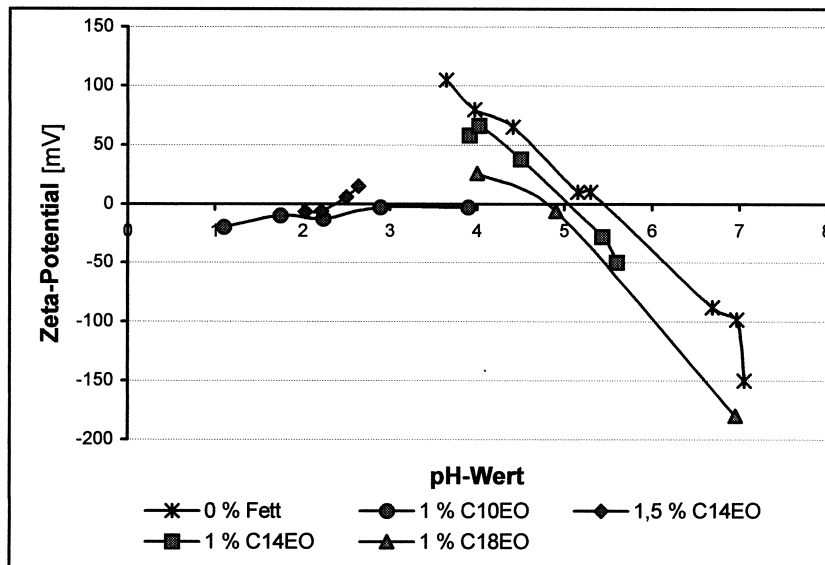


Abbildung 6.38: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes (0,0; 1,0 und 1,5 %) auf den isoelektrischen Punkt (Zeta-Potential = 0) des Kollagens in Hautpulvertabletten

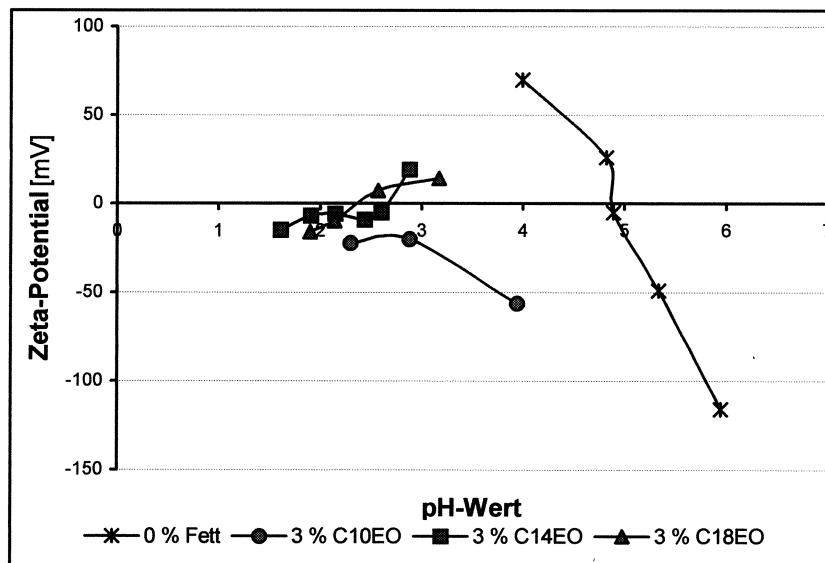


Abbildung 6.39: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes (0,0 und 3,0 %) auf den isoelektrischen Punkt (Zeta-Potential = 0) des Kollagens in Hautpulvertabletten

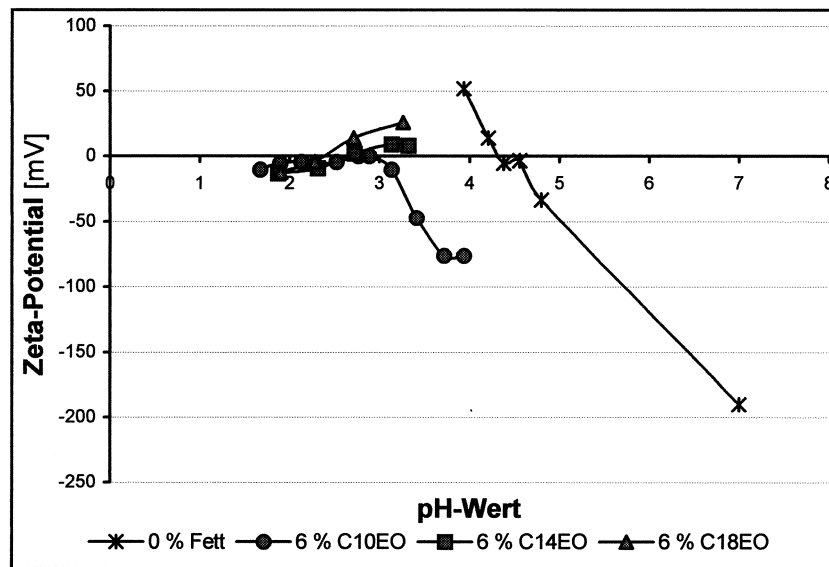


Abbildung 6.40: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes (0,0 und 6,0 %) auf den isoelektrischen Punkt (Zeta-Potential = 0) des Kollagens in Hautpulvertabletten

7 Schlußfolgerungen

Der Emulgatoranteil der für die Lederherstellung eingesetzten Lickerfettungsmittel resultiert entweder aus synthetischen Emulgatoren oder aus der chemischen Umwandlung nativer oder synthetischer Fettstoffe und Öle. Sulfosuccinate sind grenzflächenaktive Stoffe (Tenside), die zu der Kategorie der Emulgatoren (anionische) gehören. Sie werden in der Lederfabrikation in Fettungsmittelformulierungen eingesetzt. Durch ihren Molekülaufbau sind sie zur Anwendung als fettende Substanz im Leder geeignet. Bei ihrem Einsatz für die Fettungsversuche der vorliegenden Arbeit erschien zunächst, dass ihre Einwirkung zu einer kleineren Weichheit des Leders führt, als die eines herkömmlichen Fettlickers. Das war aber kein Nachteil für die gestellte Aufgabe der Arbeit, es wurde sogar dadurch die Aussagekraft der Ergebnisse begünstigt. Da nicht viel zu weiche Leder mit Sulfosuccinaten erhalten wurden, konnte der Einfluß der verschiedenen Kettenlängen der Alkylkette der Sulfosuccinate bewertet werden. Fettalkohole mit der Kohlenstoffzahl 14 und 3-fach ethoxyliert, zur Herstellung von Sulfosuccinaten eingesetzt, bewirkten weiches Leder. Bereits Fettalkohole der Kohlenstoffzahl 18, zugleich ethoxyliert, führen zu wasserabweisendem Leder.

Die Nachfrage nach weichem Leder ist weltweit dominant. Man stellt sich vor, dass weiche Leder entstehen, wenn die Kollagenstrukturelemente, insbesondere die Fibrillen, mit fettenden Substanzen umhüllt werden. Für die Ermittlung der erforderliche Einsatzmenge und die Untersuchung der Anordnung der Fettmoleküle auf (gegerbtem) Kollagen wird ein Beitrag geleistet. Die Wechselwirkung zwischen Kollagen und Fettungsmittel beruht auf ein Auftreten von zwei Bindungsmechanismen, elektrostatische- und van-der-Waals-Kräfte. Die kritische Mizellbildungskonzentration spielt dabei eine Rolle.

Prinzipiell können für die Praxis der Leder- und Hilfsmittelherstellungsindustrie relevante Betrachtungen im Sinne einer besseren Lederqualität und ökologisch/ökonomisch günstigere Prozesse angestellt werden. Die Übertragung der demonstrierten Abhängigkeit der Biegesteifheit vom Fettangebot gibt die Grundlage, um Überschüsse im Fettangebot zu vermeiden.

Die beiden genannten Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen kommen in der Lederfettung in der Praxis in Frage, weil meistens oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration gearbeitet wird. Um Fortschritte zu erreichen, sollte das oft sporadische Herangehen durch systematische Untersuchungen unter Nutzung des fortgeschrittenen Standes der Wissenschaft und Technik auf Schwerpunkte konzentriert werden. Die Modelluntersuchungen zur Wechselwirkung von Sulfosuccinaten mit Kollagen unter Einbeziehung der cmc zeigen an einem Beispiel, welche Reserven für die Hilfsmittel- und Lederindustrie auf diese Weise erschlossen werden können.

Speziell über die verwendeten Methoden im Rahmen dieser Arbeit lassen sich wichtigste Aussagen gewinnen: 1) Der Tablettentest ist ein schnelles und gut geeignetes Verfahren zur Probenherstellung bzw. -charakterisierung; 2) Die Messung des isoelektrischen Punktes des Kollagens nach dem Zeta-Potential kann im Gebiet der Kollagen- und Lederforschung prinzipiell genutzt werden; 3) Die mit Lösungsmittel extrahierbare Menge an Stoffen hängt vom Molekülaufbau des zu extrahierenden Stoffes ab. Das ist bei solchen Extraktionsanalysen weiterhin zu beachten.

Zukünftige Forschungsarbeiten könnten sich beispielsweise in folgenden Bereichen bewegen: Mikroskopische Untersuchung des gefetteten Leders in größerer Tiefe; Chemische bzw. analytische Quantifizierung von Tensiden in Restflotten; Einfluß der Blockierung und der Einführung funktioneller Gruppen im Kollagen auf die Fettung; Ausführliche Beschreibung der oberflächigen Funktionalität der Kollagenstrukturelemente; Kolloidchemische Untersuchung der Aggregationszahl der Mizellen, Teilchengröße, deren Einfluß auf Verteilung im Leder und Studium der Mizellbildungsart; Studien zur Formulierung von Fettlickerkombinationen zur besseren Verteilung und Fixierung im Leder und Verhinderung der Wanderung der fettende Substanzen im Leder.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen zur Wechselwirkung von Kollagen mit Fettungsmitteln. Zur Lösung der Aufgabe wurden Wet-blue und gegerbtes Hautpulver als Modellsubstanzen für Kollagen und Sulfosuccinate als Fettungsmittel eingesetzt. Ledereigenschaften sowie Eigenschaften der Sulfosuccinate in wässriger Lösung wurden charakterisiert. In der Hauptsache wird ein Zusammenhang zwischen der Lederweichheit und den Beiträgen zu den theoretischen und praktischen Grundlagen für eine optimierte Verwendung von fettenden Substanzen hergestellt.

Natrium-Salze von Mono-Sulfosuccinate mit 10, 14 und 18 C-Atomen in der aliphatischen Kette mit und ohne 3 Mol Ethylenoxid-Addukt wurden bei der Applikation im Leder, allein und kombiniert, in verschiedenen Experimenten eingesetzt. Die Fettverteilung und die Fettablagerung in der Kollagen(Leder)struktur und die Wechselwirkung über Coulomb- und van-der-Waals-Kräfte wurden über die Ledereigenschaften in Abhängigkeit der Fettangebote bzw. -aufnahme, die Berechnung der Fettbedeckung der Strukturelemente des Kollagens, die Raster-elektronenmikroskopie, die kritische Mizellbildungs-konzentration der kolloidischen Tensid-lösungen und die Verschiebung des isoelektrischen Punktes des Kollagens untersucht.

Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Methode Tablettentest eignet sich zur Untersuchung der Bindungsphase der Chrom- und Vegetabilgerbung. Zur Applikation in Fettungsexperimente sind die chromgegerbten Tabletten besser geeignet. Das übereinstimmende Ergebnis der Fettungsversuche an Hautpulver und an Wet-blue hinsichtlich der Ledereigenschaften und Fettaufnahme beweist die Nützlichkeit des Tablettentestes. Aus den Untersuchungen der mit Sulfosuccinaten behandelten Tabletten wird die bessere Fettverteilung und Fetteinwirkung infolge des Einsatzes von Ethylenoxid-Addukten in den Fettalkoholen für die Sulfosuccinate festgestellt.

2. Weichste Leder und Tabletten werden nach der Prüfung der Biegesteifheit immer mit C₁₄EO erhalten. Bei dieser Kettenlänge ist die Verteilung, Fixierung und Fettablagerung

rung günstig. Erklärung dafür ist das hydrophil-lipophile Verhältnis (HLB-Wert) der Moleküle für die leichte Dispergierung im Wasser und die Bildung eines ausreichend beständigen Kolloid-Systems für die Diffusion im Leder, die niedrigere Oberflächenspannung der gebildeten molekularen und mizellaren Lösungen (im Vergleich mit C₁₀EO und C₁₈EO), die sterische Anordnung der Tensidmoleküle auf dem Kollagen und der vermutlich kleinere Reibungswiderstand der C₁₄EO-Sulfosuccinate.

3. Der Einfluß der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrestes der Sulfosuccinate auf mehrere Ledereigenschaften wird charakterisiert. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Probe des Blindversuches (0 % Fett) eine kompakte Kollagenstruktur mit sehr engen Kapillaren hat und deshalb wasserdicht ist. C₁₈EO wirkt als Hydrophobierungsmittel, da die Faseroberflächen mit Substanzen bedeckt sind, die aus einem größeren Hydrophobanteil in den Molekülen bestehen und das Leder wasserabweisend machen. Versuche mit kombiniertem Einsatz zeigen, dass ein anionischer Fettlicker einen größeren Einfluß auf die physikalischen und physiko-mechanischen Ledereigenschaften hat als die Sulfosuccinate. Mit der Kombination von C₁₀EO und C₁₈EO wird eine bessere Lederweichheit im Vergleich zu ihrem alleinigen Einsatz festgestellt.

4. Zwei fraktionierte Extraktionen werden zur Bestimmung der extrahierbaren Fettstoffmenge eingesetzt. Die Extraktion mit Dichlormethan, Methanol/Chloroform und Butanol/Ammoniak ist sowohl für die Leder als auch für die Muster der Fettungsmittel (Sulfosuccinate) besser geeignet, aber die extrahierbare Stoffmenge ist stets von der Kettenlänge der Sulfosuccinatmoleküle abhängig. Dieser Anteil ist um so höher, je höher die Kohlenstoffzahl der Alkylketten ist. Die Summe von extrahierbaren Fettstoffen aller Versuche ist, bezogen auf die eingesetzten Mengen, sehr gering, im Fall des 10 % Einsatzes von C₁₄EO auf Wet-blue ist die Relation Aufnahme/Angebot = 0,31 nach der oben genannten Extraktionskaskade.

Untersuchungen zur Fettaufnahme über die Masse-Bilanz der Hautsubstanz und Gesamttrockensubstanzen des Leders weisen darauf hin, dass sich die Anteile von Sulfo-succinaten im Leder nicht von der eingesetzten C-Zahl der Sulfosuccinate grundsätzlich unterscheiden. Bei Einsatz von 10 % C₁₄EO auf Wet-blue wird die Relation Aufnahme/Angebot = 0,65. Die Relationswerte < 1 lagen am Fettangebot im Überschuß.

5. REM-Untersuchungen veranschaulichen: a) Die Vermeidung des Kollabierens von Kollagen nach der Gerbung; b) Dickere Fasern bei der Vegetabil(mimosa)gerbung als bei Chromgerbung; c) Isolierung der Fasern aus den Faserbündeln mit der Fettung (in Hautpulvertabletten); d) Unterschiedliche Einwirkung der fettenden Substanzen in den Fibrillen (in Lederproben).

6. Der Einfluß des Fettangebotes auf die Lederweichheit wird unter Anwendung des C₁₄EO-Sulfosuccinates gezeigt. Bei einem Fettangebot gegen 1,2 % wird der erste weichmachende Effekt, dazu Abnahme der Biegesteifheit, durch partielle oberflächige Fettbedeckung der Kollagenelemente mit Folge von deren Isolierung und Beweglichkeit erkennbar. Ab diesem Angebot entsteht die Fettbedeckung der Fibrillen mit Fett über hydrophobe Wechselwirkung zwischen Fett(Tensid)molekülen. Das wird in einem großen Schritt gegen 6 %-ige Angebot abgeschlossen.

Die Fettmenge bei der Bedeckung des Kollagens in senkrechter und paralleler Anordnung wird berechnet. Aus Betrachtung der beobachteten Weichheitsabhängigkeit von dem eingesetzten Angebot kann geschlußfolgert werden, dass zwischen den Kollagen-Strukturelementen die Umhüllung der Fibrillen mit Fettungsmittel am wichtigsten beim Fettungsvorgang ist. Die senkrechte Anordnung des mehr oder weniger geknäulten Sulfosuccinatmoleküles auf die Fibrillen wird vorgestellt. Weitere Berechnungen zeigen, dass die alleinige Fibrillenbedeckung nur infolge der elektrostatischen Anziehungskräfte und Fixierung von anionischem Fettungsmittel an den positiv geladenen Aminogruppen des Kollagens als Mechanismus zur Adsorption von Fettungsmitteln unzureichend ist. Das Auftreten der elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkung mit Anlagerung der hydrophoben Kohlenwasserstoffreste und weiterhin ihre Orientierung wird diskutiert. Basierend auf Studien der beiden bekannten Mechanismen der Adsorption von Tensiden auf Feststoffoberflächen unterhalb und oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration scheint es hier zweckmäßig, dieses Konzept auf den Fettungsvorgang zu übertragen.

Die kritische Mizellbildungskonzentration der Tensidlösungen verschiebt sich mit der Kettenlänge zu niedrigeren Werten. Es wird gezeigt, dass bei 10 %-ige Angebot der C₁₀EO-, C₁₄EO- und C₁₈EO-Sulfosuccinate die Konzentrationen der Systeme Wet-blue/Wasser/Fettungsmittel oberhalb der cmc liegen, so dass die Bedingungen für die Anreicherung von Tensiden am Kollagen erfüllt sind. Behandlungen mit Lösungen

einmal unter- und einmal oberhalb der cmc demonstrieren die Bedeutung der cmc für die Adsorption von sogenannten grenzflächenaktiven Substanzen auf Kollagen. Die Verschiebung des isoelektrischen Punktes des gefetteten Kollagens (Hauptpulver), nachgewiesen durch Messung des Zeta-Potentials, bestätigt die hydrophobe Wechselwirkung.

In Zusammenstellung der Ergebnisse kann folgendes vorgestellt werden: Die Fettmoleküle ordnen sich senkrecht zu den Kollagenmolekülen in der Fibrillenoberfläche an, indem hydrophile Reste der ersten Fettmoleküle von den entgegengesetzten geladenen polaren Gruppen des Kollagens über elektrostatische Bindung fixiert werden. Weitere absorbierte Fettmoleküle ordnen sich durch Anlagerung ihrer hydrophoben Reste an den hydrophoben Resten der zuerst fixierten Moleküle über van-der-Waals-Kräfte an, und die sollen sich infolge elektromagnetischer Abstoßung zwischen den hydrophilen Resten entgegengesetzt nach außen richten.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Reich, G.: Kollagen. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1966, S. 71
- [2] Buttar, D.; Docherty, R.; Tricker, L. und Swart, R. M.: The Development of a Computer Model of Collagen and its Potential in Understanding Chrome Tanning. In: International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) Kongress 1997, London. Tagungsbericht, S. 43-51
- [3] Herfeld, H.: Bibliothek des Leders Bd. 1 - Die tierische Haut. Umschau Verlag Breidenstein GmbH, Frankfurt, 1990 - ISBN 3-524-82004-2, S. 92
- [4] Bienkiewicz, K. J.: Leather - Water: A System? In: Journal of the American Leather Chemists Association - JALCA 85 (1990), S. 305-325
- [5] Reich, G. und Oertel, H.: Fixation of macroscopic collagen structures - a contribution to the theory of tanning. XXII IULTCS Kongress 1993, Porto Alegre
- [6] Reich, G. und Oertel, H.: Fixation of macroscopic collagen structures - a model of tanning reactions. In: IULTCS Kongress 1997, London. Tagungsbericht, S. 54-55
- [7] Literaturzitat 1 S. 226-228
- [8] Stather, F.: Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. Akademie Verlag Berlin, 1957, S. 538
- [9] Herfeld, H.: Grundlagen der Lederherstellung. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden, 1950, S. 406
- [10] Thorstensen, Th. C.: Practical Leather Technology. Reinhold Book Corporation, Westford, 1969, S. 188-189.
- [11] Werner, W.: Ledertechnik. 1. Aufl. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979, S. 112
- [12] Hollstein, M.: Bibliothek des Leders Bd. 4: Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung. Umschau-Verlag, Frankfurt, 1987 - ISBN 3-524-82007-7, S. 76
- [13] Leberfinger, R. und Matschkal, H.: Studien zur Bindung von Lederfettungsmitteln im Leder. In: Das Leder 25 (1974), S. 89-98
- [14] Panzer, A. und Niebuer, W.: Ein Beitrag zur Analyse von Lickerölen. In: Das Leder 3 (1952), S. 219-220
- [15] Plapper, J.: Lederfettung mit wenig extrahierbaren Fettstoffen. In: Das Leder 20 (1969), S. 225-231
- [16] Stauff, J.: Kolloidchemie. Springer-Verlag OHG / Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1960, S. 24 und 510
- [17] Dörfler, H-D.: Grenzflächen und Kolloidchemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994 - ISBN 3-527-29072-9 brosch - ISBN 3-527-29256-X Pp, S. 269
- [18] Literaturzitat 17, S. 2-4
- [19] De Simone, G.; Tomaselli, M.; Russo, A.; Lanzetta, R. und Castiello, D.: Bilancio die principali effetti sulla pelle die costituenti gli ingrassi. In: Cuoio Pelli Mat. Concianti 57 (1981), S. 860-873

- [20] Heidemann, E. und Erdmann, I.: Die Fettung in der Chromgerbung, ein wichtiger Parameter bei der Herstellung weicher Leder. In: Das Leder 29 (1978), S. 177-182
- [21] Literaturzitat 12, S. 149
- [22] Poré, J.: Le Controle de la Nourriture. In: Technicuir 2 (1968)6, S. 99-102
- [23] Kaußen, M.; Lohmann, H. und Kilian, H.: Einflußfaktoren zur Verbesserung der Auszehrung von Fettungsflotten. In: Das Leder 41 (1990), S. 223-231
- [24] Literaturzitat 12, S. 151
- [25] Brezesinski, G. und Mögel, H.-J.: Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 1993 - ISBN 3-86025-016-7, S. 34
- [26] Sonntag, H.: Lehrbuch der Kolloidwissenschaft. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 253
- [27] Literaturzitat 17, S. 193
- [28] Schönfeldt, N.: Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte; ihre Herstellung, Eigenschaften, Anwendung und Analyse. 1. Auflage. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1976 - ISBN 3-8047-0513-8, S. 147
- [29] Literaturzitat 25, S. 201-202
- [30] Literaturzitat 17, S. 2-4
- [31] Schwuger, M. J.: Lehrbuch der Grenzflächenchemie. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1996 - ISBN 3-13-137501-9, S.101
- [32] Lindner, K.: Tenside - Textilhilfsmittel - Washrohstoff Bd. III, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1964 - ISBN 3-8047-0402, S. 2243
- [33] Literaturzitat 28, S. 147-148
- [34] Literaturzitat 26, S. 264
- [35] Literaturzitat 25, S. 206
- [36] Literaturzitat 17, S. 226
- [37] Griffin, W. C.: Cosmetics Science and Technology, Editor: E. Sagarin, Cap. 42, Interscience Publishers, New York 1963
- [38] Literaturzitat 17, S. 198
- [39] Literaturzitat 28, S. 209
- [40] Literaturzitat 31, S. 263
- [41] Dufke, D.: Herstellung von Leder. 1. Aufl. VEB Fachbuchverlag Leipzig 1989 - ISBN 3-343-00514-2, S. 52
- [42] Heyden, R.: in Literaturzitat 32, S. 2898-2955
- [43] Literaturzitat 28, S. 724
- [44] Literaturzitat 1, S. 2
- [45] Literaturzitat 3, S. 48-52
- [46] Reich, G.: Collagen Report: A review about the present state. In: Das Leder 46 (1995), S. 192-199
- [47] Bailey, A. J. und Paul, R. G.: Collagen; a not so simple Protein. In: IULTCS Kongress 1997, London. Tagungsbericht, S. 17-33

- [48] Heidemann, E.: Die gegenwärtigen Kenntnisse von Kollagen. In: Das Leder 42 (1991), S. 21-36
- [49] Gerlach, H.: Modifizierung von Collagenfolien zur temporären Wundabdeckung, Dissertation Technischen Hochschule Aachen, 1994
- [50] Nimni, M. E.: Collagen Vol I Biochemistry, CRC Press. Inc., Florida, 1988 - ISBN 0-8493-4600-2 (set), S. 14
- [51] Heidemann, E.: Fundamentals of Leather Manufacturing. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993 - ISBN 3-7929-0206-0, S. 96
- [52] Kühn, K.: Die Struktur des Kollagens. In: Das Leder 13 (1962), S. 73-78
- [53] Piez, K. A.: In: Ramachandran, G. H.: Biochemistry of Collagen, Plenum Press New York 1976 - ISBN 0-306-30855-X
- [54] Stirtz, T.: Aufbau und Verwebung der Kollagenfasern in Haut im licht- und elektronenmikroskopischen Bild. In: Das Leder 21 (1970), S. 218-228
- [55] Reich, G.; Bradt, J.; Mertig, M.; Pompe, W. und Taeger, T.: Scanning probe microscopy A useful tool in leather research: In: Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists - JSLTC 82 (1998), S. 11-14
- [56] Smith, J. W.: Molecular Pattern in Native Collagen. In: Nature 219 (1968), S. 157-158
- [57] Literaturzitat 1, S. 41
- [58] Fleischmajer, R. und Fishman, L.: Amino-acid composition of human dermal collagen. In: Nature 205 (1965), S. 264-266
- [59] Hamilton, P. B. und Anderson, R. A.: Hydroxylysine in Proteins. In: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955), S. 2892-2893
- [60] Nimni, M. E.: Semin. Arthritis Rheum. 8 (1) 1983. In: Literaturzitat 55, S. 24
- [61] Literaturzitat 51, S. 81-84
- [62] Heidemann, E. und Schmidt, A.: To charge structure of collagen and leather. In: IULTCS Kongress 1997, London. Tagungsbericht, S. 2-18
- [63] Literaturzitat 51, S. 89
- [64] Heidemann, E.: Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen. In: Das Leder 45 (1994), S. 2-12
- [65] Chang, J. und Heidemann, E.: Einfluß reaktionsfähiger Vorbehandlung auf die Chromgerbung. In: Das Leder 42 (1991), S. 229-243
- [66] Fennen, J.: Molecular modelling of tanning Processes. In: IULTCS Kongress 1997, London. Tagungsbericht, S. 34-42
- [67] Brown, E. M.; King, G. und Chen, J. M.: Model of the helical portion of a type I collagen microfibril. In: Journal of the American Leather Chemists Association - JALCA 92 (1997), S. 1-7
- [68] Brown, E. M. und King, G.: Use of computer-generated models in studies of modified collagen. In: JALCA 91 (1996), S. 161-170
- [69] Brown, E. M.; Chen, J. M. und Fearheller, S. H.: Predicted interactions of ionizable side chains in a fragment of the three-dimensional energy-minimized model for calf skin type I collagen microfibril. In: JALCA 88 (1993), S. 2-11

- [70] Chen, J. M.; Fearheller, S. H. und Brown, E. M.: Three-dimensional-energy minimized models for calf skin Type I collagen triple helix and microfibrille: I. the triple helical models. In: JALCA 86 (1991), S. 475-486
- [71] Chen, J. M.; Fearheller, S. H. und Brown, E. M.: Three-dimensional-energy minimized models for calf skin type I collagen triple helix and microfibril: II. The 'Smith' Microfibril: In: JALCA 86 (1991), S. 487-497
- [72] Buttar, D.; Docherty, R. und Swart, R. M.: The application of computational chemistry to the study of the chemistry of collagen. In: JALCA 92 (1997), S. 185-199
- [73] Heyden, R.: Emulgatoren und ihre Anwendung bei der Lederfettung: In: Leder- und Häutemarkt G+P (1962), S. 128-138
- [74] Otto, G.: Die Wechselwirkung von Hautsubstanz mit aromatischen Gerb-, Farb- und Hilfsstoffen. In: Das Leder 6 (1955), S. 207-214
- [75] Heidemann, E.: Über die molekularen Grundlagen der Höhe der Schrumpfungstemperatur des ungegerbten und gegerbten Hautkollagens. In: Das Leder 32 (1981), S. 142-155
- [76] Heidemann, E.: Vergleich zwischen Chrom- und Vegetabilgerbung, abgeleitet aus der Bindeposition am Kollagen. In: Das Leder 48 (1997), S. 99-104
- [77] Fuchs, K.: Ist 1 mg Chromoxid pro Liter Restflotte zu erreichen? In: Das Leder 39 (1988), S. 31-36
- [78] Heidemann, E.: Überlegungen, wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden. In: Das Leder 46 (1995), S. 149-154
- [79] Gutterres, M.: Determinação de porosidade de materiais de colagênio por adsorção física de gases. In: Revista do Couro da Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro (ABQTIC) 131 (1998), S. 56-59
- [80] Gutterres, M.: Bestimmung der spezifischen Oberfläche unterschiedlich behandelten Hautpulvers mittels BET-Messung. In: Leder & Häutemarkt 11 (2000), S. 30-39
- [81] Heidemann, E. und Ogawa, K.: Wo werden Gerbstoffe und Hilfsmittel im Hautfasergeflecht fixiert? In: Das Leder 24 (1973), S. 186-194
- [82] Bajza, Z. und Sugnetic, N.: Die Fähigkeit der Ölbindung auf das Leder: In: Leder- und Häutemarkt G+P 46 (1994), S. 146-147
- [83] Covington, A. D.: The 1998 John Arthur Wilson Memorial Lecture: New Tannages for the New Millennium. In: JALCA (1998), S. 168-183
- [84] Covington, A. D. und Alexander, K. T. W.: The production of soft leather Part 1. The mechanism of chemical softening by lubrication. In: JALCA 88 (1993), S. 241-253
- [85] Vaculik, J.: Verfolgung der Einlagerung von Fett in die Struktur des Leders während des Fettlickerns und Trocknens. In: Das Leder 46 (1995), S. 28-35
- [86] Reich, G. und Oertel, H.: Beiträge zur Theorie des Fettlickerns. In: Das Leder 38 (1987), S. 41-47
- [87] Heidemann, E. und Plikas, T.: Permanent weiche Leder. In: Das Leder 40 (1989), S. 49-56

- [88] Kung, C. E.; Maleeff, B. E., Dudley, R. L. und Kronick, P. L.: Interactions between surfactant alkyl sulfo-N-succinimidyl esters and collagen. In: JALCA 88 (1993), S. 12-24
- [89] Literaturzitat 51, S. 464
- [90] Literaturzitat 26, S. 44
- [91] Myers, D.: Surfactant Science and Technology. VCH Publishers, New York, 1988 – ISBN 0-89573-339-0, S. 301
- [92] Pankhurst, F. G. A.: The action of large ions on collagen and gelatin. In: JSLTC 37 (1953), S. 312-320
- [93] Küntzel, A. und de Nénaon, J. Cl.: Über die Einwirkung von anionischen und kationische Netzmitteln auf Gelatine. In: Das Leder 12 (1961), S. 9-18
- [94] Loewe, H. und Otto, G.: Über hydrotope Wirkungen grenzflächenaktiver Stoffe auf die Hautsubstanz. In: Das Leder 11 (1960), S. 251-256
- [95] Manzo, G.: Azione degli agenti tensioattivi sulle operazioni ad umido del processo conciario. In: Cuoio Pelli. Mat. Concianti. 62/3 (1986), S. 248-258
- [96] Alameda, M.; Maldonado, F. und Otero, A.: El efecto hidrofobo y su importancia en el colageno. In: XXI IULTCS Kongress 1991, Barcelona. Tagungsbericht, S. 7-18
- [97] García, M. T.; Ribosa, I. und Sanchez Leal, J.: Difusion de mezclas de tensioactivos anionico/anfotero atraves de colageno. In: XXI IULTCS Kongress 1991. Barcelona. Tagungsbericht, S. 55-71
- [98] Maldonado, F.; Otero, A.; Almela, M. und Costa-López, J.: Determinacion de la capacidad maxima de fijacion de tensioactivos sobre el colagen. In: XXI IULTCS Kongress 1991, Barcelona. Tagungsbericht, S. 117-140
- [99] Otero, A.; Maldonado, F. und Almela, M.: Importancia de la estructura molecular de los tensoactivos en su adsorcion sobre el colageno. In: XXI IULTCS Kongress 1991, Barcelona. Tagungsbericht, S. 183-196
- [100] Maldonado, F.; Otero, A.; Almela, M. und Costa-Lopez, J.: Eine interessante Beobachtung über die gegenseitige Beeinflussung von anionischen und nichtionieschen Tensiden bei der Bindung an Hautsubstanz. In: Das Leder 42 (1991), S. 61-67
- [101] Literaturzitat 12, S. 138
- [102] Rupprecht, H. und Gu, T.: Structure of adsorption layers of ionic surfactants at the solid/liquid interface. In: Colloid Polym Sci 269 (1991), S. 506-522
- [103] Krejci, J.: Interaction of anionic surfactants with collagen. In: Tenside Surf. Det 36 (1999), S. 250-253
- [104] Krivinka, M.; Vinklerek, Z. und Krejci, J.: Heterogeneous surfactant - collagen interaction. In: Tensid Surf. Det. 34 (1997), S. 22-27
- [105] Nowak, R.: Zu Bindung von Fettstoffen im Leder. In Leder & Häutemarkt 25 (1973), S. 65-71
- [106] Plapper, J.: Lederfettung mit wenig extrahierbaren Fettstoffen: In: Das Leder 20 (1969), S. 225-231

- [107] Otto, G.: Über die Fähigkeit von Ölen, sich an die Lederfaser zu binden. In: Das Leder 16 (1965), S. 84-88
- [108] Otto, G.: Über die Wirkung von Sulfochloriden bei der Fettung von Chromleder. In: Das Leder 16 (1965), S. 18-21
- [109] Literaturzitat 12, S. 161
- [110] Kommission des Vereins für Gerberei-Chemie und -Technik (VGCT) für die chemische Lederanalyse: Bestimmung der durch Methylenchlorid (Petroläther) extrahierbaren Stoffe (Fette und andere lösliche Stoffe). In: Das Leder 14 (1963), S. 167
- [111] Heyden, R.: Prüfung von Lickerölen im Gerbereilabor. In: Das Leder 28 (1977), S. 25-31
- [112] Leberfinger, R. und Matschkal, H.: Studien zur Bindung von Lederfettungsmitteln in Leder. In: XIII IULTCS Kongress 1973, Wien. Tagungsbericht, S. 279-295
- [113] Herfeld, H. und Schmidt, K.: Über Fettaufnahme, Fettbindung und schichtmäßige Fettverteilung verschiedener Lickeröle. In: Leder & Häutemarkt G + P, 16 (1964), S. 33-94
- [114] Plapper, J.: Bemerkungen zum Aufbau und anwendungstechnischen Verhalten wasseremulgierbarer Lederfettungsmittel. In: Das Leder 17 (1967), S. 45-54
- [115] Heyden, R.; Plapper, J. und Sauerwein, K.: Untersuchungen über das Verhalten von Lederhilfsmitteln mit Hilfe radioaktiv-markierter Substanzen. In: Das Leder 7 (1956), 100-107
- [116] Hollstein, M.: Fettungscharakteristik anionaktiver Lickeröle. In: Das Leder 23 (1972), S. 211-219
- [117] Jurzok, U.: Abschlussdiplomarbeit Forschungsinstitut für Leder und Kunstledertechnologie gGmbH, Freiberg 1985
- [118] Heyden, R.: Tenside als Hilfsmittel zur Herstellung wasserfester Leder. In: Leder & Häutemarkt G+P (1962), S. 128-138
- [119] Literaturzitat 12, S. 186
- [120] Francke, H.: Stand der Entwicklung von Polymerfettungsmitteln und Erfahrungen bei deren Anwendung. In: Leder & Häutemarkt G+P (1995), S. 24-31
- [121] Zissel, A.: Über den Einfluß der Lederherstellung auf die Zug- und die Reißfestigkeit. In: Das Leder 25 (1974), S. 198-206
- [122] Heidemann, E. und Erdmann, I.: Das Prinzip der wenig fettenden Weichmachung. In: Das Leder 31 (1980), S. 185-194
- [123] Pomeroy, C. D.: The influence of small quantities of oil on the tensile properties of vegetable-tanned split hides. In: JSTLC 41 (1957), S. 106-108
- [124] Shuttleworth, S. G.: Effects of lubrication on stich tear strength of chrome retan leathers. In: JSTLC 37 (1953), S. 2-13
- [125] Vijayalakshmi, K.; Baskar, G.; Chitra, A.; Rao, V. V. M. und Jayaraman, K. S.: Studies on the rol of emulsifier and neutral oil constituents of a fatliquor. In: Leather Science, vol 33, 5 (1986), S. 131-138
- [126] Plapper, J.: Bemerkung zur Fettung moderner Oberleder: Das Leder 12 (1961), S. 250-255

- [127] Friese, H. -H.: Einsatz und Wirkungsweise von Emulgatoren bei der Lederfettung. In: Das Leder 37 (1986), S. 165-171
- [128] Heidemann, E.; Aoki, H. und Smidek, J.: Versuche zur Hydrophobierung in organischen Lösungsmitteln. In: Das Leder 35 (1984), S. 81-85
- [129] Heidemann, E. und Aoki, H.: Eine Studie über den Mechanismus der Lederhydrophobierung. In: Das Leder 5 (1984), S. 1-10
- [130] Reddie, R. N.: On the nature of the relationship between the water and oil contents of chrome tanned leather. In: JSLTC 70 (1986), S. 104-105
- [131] Vaculik, J. und Heidemann, E.: Beziehung zwischen Struktur und Verformungsverhalten des Leders. In: Das Leder 43 (1992), S. 104-114
- [132] Alexander, K. T. W.; Covington, A. D. und Stosic, R. G.: The production of soft leather Part 3. Measuring softness. In: JALCA 88 (1993), S. 270-277
- [133] Lange, J.: Bibliothek des Leders Bd 10 - Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederfehler, -lagerung und -pflege. Umschau Verlag, Frankfurt, 1982 - ISBN 3-524-82003-4, S. 163-164
- [134] Brugger, F.: Über die Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit und Haardichte von Pelzfellen. In: Das Leder 6 (1955), S. 121-126
- [135] Mitton, R. G. und Dowsett, A. S.: The thermal conductivity of full chrome leathers containing moisture. In: JSLTC 52 (1968), S. 337-347
- [136] Stather, F. und Schöpel, H.: Über die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Leder und Lederaustauschwerkstoffen. In: Collegium (1942), S. 259-269
- [137] Schubert, R.: 25 Jahre Entwicklung der Lederfettung - ein umfassender Literaturbericht. In: Das Leder 24 (1973), S. 182-185
- [138] Jaeger, M.: U. S. P.2028091 (1933)
- [139] Ulmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 4, Urban & Schwarzenberg, München - Berlin 1953
- [140] Neumüller, O.-A.: Römps Chemie Lexikon Bd. 5 Stuttgart 1987, S. 4050
- [141] Gawalek, G.: Tenside. Akademie Verlag, Berlin, 1975, S. 232
- [142] Bueren, H. und Großmann, H.: Chemische Taschenbücher Grenzflächenaktive Substanzen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1971 - ISBN 3-527-25334-3, S. 70
- [143] Literaturzitat 141, S. 234
- [144] Literaturzitat 12, S. 72
- [145] Literaturzitat 28, S. 14, 105, 122
- [146] Valeé, J. F.: P. 1089797; Parfumerie, Cosmet., Savons 4 (1961), S. 205-207
- [147] Manuel Photometer SQ 118 Fa. Merck
- [148] Francke, H.: Ökologische Probleme der Naßzurichtung. In: Das Leder 44 (1993), S. 89-93
- [149] Gode, P. und Friese, H.-H.: Ökologische Bewertung von Tensiden und Fettungsmittel für die Leder- und Pelzindustrie. In: Das Leder 42 (1991), S. 181-185

- [150] Dix: Polymers in wet processing for environmental benefits and quality improvement of leather. IULTCS Congress 1997, London. Tagungsbericht-Anhang
- [151] Gerbstoffanalysenmethode des VGCT. In: Das Leder 5 (1954), S. 28-29
- [152] DIN 53302-1 Dezember 1990. Prüfung von Leder; Probenahme für physikalische Prüfungen
- [153] Schreier, W. und Meißner, A.: Prüftechnik und Qualitätskontrolle, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1988, S. 46
- [154] Sommerfeld, E.: Dissertation, Agrarwissenschaftliche Fakultät d. Humboldt - Universität, Berlin 1985/86.
- [155] DIN 53304 Dezember 1977. Prüfung von Leder; Bestimmung des Wassergehaltes
- [156] Waite, T.: Tannin Analysis - A 130 year problem. In: JSLTC 76 (1993), S. 187-194
- [157] Küntzel, A.: Gerbereichemisches Taschenbuch. 6. Aufl., Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig 1955, 32-33
- [158] Oertel, H.: Model experiments on hide powder. IULTCS Kongress 1997, London. Tagungsbericht, S. 723-732
- [159] Wolf, H. und Scheibe, R.: Die Biegesteifheit von Leder - ein interessantes Qualitätskriterium. Leder- und Häutemarkt G+P (1995), S. 4-7
- [160] Kellert, H. J. und Wolf, H.: Neues Biegesteifheitprüfgerät „Softometer KWS“. In: Das Leder 41 (1990), S. 138-142
- [161] Heidemann, E. und Erdmann, I.: Die Fettung in der Chromgerbung, ein wichtiger Parameter bei der Herstellung weicher Leder. In: Das Leder 29 (1978), S. 177-182
- [162] Kellert, H. J.: Vorhersage heptischer Empfindungen bei der Beurteilung der Weichheit von Leder und Synthetiks. Dissertation B. Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt 1984
- [163] Alexander, K. T. W.; Corning, D. R.; Covington, A. D.; Stanley, A. M. und Stosic, R. G.: The production of soft leather Part 2: Dryng and stress softening. In: JALCA 88 (1993), S. 254-269
- [164] Lokanadam, B.; Subramaniam, V. und Nayar, R. C.: Compressibility Measurement and the Objective Assesment of Softness of Light Leathers. In: JSLTC 73 (1989), S. 115-119
- [165] Römpps Lexikon Chemie 10. Auflage, 1999 Georg Thieme Verlag, Suttgart, S. 2866
- [166] Literaturzitat 25, S. 29
- [167] Brockhaus ABC Naturwissenschaft und Technik, VEB F.A. Brockhaus Verlag Leipzig, Leipzig 1969, S. 715
- [168] Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT: Fehler bei der Bestimmung des extrahierbares Fettes. In: Das Leder 22 (1971), S. 256-257
- [169] Oertel, H.: Erstcharakterisierung von Lickerprodukten. In: Lederschuhe Lederwaren 18 (1983), S. 125-128
- [170] C. Gerhardt GmbH: Bedienungsanleitung Soxtherm-Extraktionseinheit Nr. D 36191 (1992)

- [171] Literaturzitat 12, S. 165
- [172] Tardel, W.: Fettverteilung in Chrom- und in nachgegerbten Chromledern bei Verwendung moderner synthetischer und teilsynthetischer Lederfettungsmittel. In: Das Leder 30 (1979), S. 33-39
- [173] Samp, D. H.: An improved method for the extraction of fatliquor from leather. In: JALCA (1974), S. 290-300
- [174] DIN 53345-7 März 1983. Prüfung von Lederfettungsmitteln; Analytische Verfahren; Bestimmung des Restfettgehaltes von Lickerflotten
- [175] Epton, S. R.: A new method for the rapid titrimetric analysis of sodium alkyl sulphates and related compounds. In: Trans. Faraday. Soc. 44 (1948), S. 226-230
- [176] Mermigidis, G.: Das Theoprax-Verfahren GIT Fachz. Lab. 10 (1995), S. 959-963
- [177] Cross, J.: Anionic Surfactants Analytical Chemistry. 2nd ed. Marcel Dekker, Inc. New York 1998
- [178] DIN 38409 Teil 23: Bestimmung der methylenblauaktiven und der bismutaktiven Substanzen. Mai 1980
- [179] DIN 53308 Oktober 1968. Prüfung von Leder Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes und des Gehaltes an Ammoniumsalzen - Berechnung der Hautsubstanz
- [180] Römpps Lexikon Chemie 10. Auflage Band 6, 1999 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5058
- [181] Literaturzitat 31, S. 68
- [182] DIN IEC 93 - VDE 0303 Teil 30 und HD 429 S1 Dezember 1993. Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe
- [183] Patentschrift DD 244 825 A1
- [184] TGL 35701 Gruppe 168100 September 1977. Bestimmung der Wasseraufnahme nach Kubelka (gravimetrische und volumetrische)
- [185] TGL 36148 Gruppe 168100 Mai 1988. Bestimmung der Wassertropfenechtheit
- [186] Engel, L. und Klingele, H.: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Metallschäden, München, 1982
- [187] Brunauer, S.; Emmett, P. H. und Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: Journal Americ. Chem. Soc. 60 (1938), S. 309-319
- [188] Gregg, S. J.: Oberflächenchemie fester Stoffe, VEB Verlag Technik, Berlin 1950, S. 20-23
- [189] Kurth, H. J.: Methoden zur Bestimmung des Zerkleinerungsgrades von Hautpulver. In: Das Leder 8 (1957), S. 49-56
- [190] Micromeritics GmbH Heft - ASAP 2000 (1990)
- [191] Berger, L.: M. Adsorptionsuntersuchungen mit dem ASAP 2000, Fraunhofer-Einrichtung für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe Dresden, unveröffentlicht
- [192] Gutterres, M.: Diretrizes para avaliações de tecnologias ecológicas de curtimento e de acabamento molhado por meio de testes em pó-de-pele. In: Jahreshauptversammlung des ABQ TIC 1999. Florianópolis, Tagungsbericht

- [193] Stather, F. und Pauligk, K.: Welche Mindestgerbstoffmengen sind zur Umwandlung von Haut in Leder notwendig? In: Gesammelte Abhandlungen, Deutsches Lederinstitut Freiberg 17 (1961), S. 37-55
- [194] Pauligk, K. und Hagen, R.: Lederherstellung. 1. Aufl. VEB Fachbuchverlag Leipzig 1973, S. 132
- [195] Heidemann, E. und Magerkurth, B.: Die Durchgerbung der Kollagenfibrille mit pflanzlichen Gerbstoffen. In: Das Leder 16 (1965), S. 282-292
- [196] Literaturzitat 153, S. 198
- [197] Wolf, H. und Scheibe, R.: Die strukturellen Einflüsse des kollagenen Fasergeflechtes der tierischen Haut auf physikalische Prüfergebnisse. In: Das Leder 47 (1996), S. 196-203
- [198] Gutterres, M. und Oertel, H.: Untersuchungen zum Einfluß der Kettenlänge von Fettalkoholderivaten in Sulfosuccinaten auf die Ledereigenschaften. In: Leder & Häutemarkt 9 (1999), S. 31-37 und 51. Jahreshauptversammlung des VGCT in Garmisch Partenkirchen 1999
- [199] Literaturzitat 11, S. 122
- [200] John, G.: Fehlermöglichkeiten bei der Lederherstellung. Druck Partner Rübelmann GmbH, Hemsbach, 1996 - ISBN 3-00-000918-3, S. 154
- [201] Petruska, J. A. und Hodge, A. J.: In Mayne, R. und Burgeson, R. E.: Structure and Functions of collagen types, Academic Press. Inc., London, 1987- ISBN 0-12-481280-5, S. 18
- [202] Literaturzitat 26, S. 264-265
- [203] Lange, H.: in Lindner, K.: Tenside - Textilhilfsmittel - Washrohstoff Bd. II. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1964, S. 1232
- [204] Literaturzitat 31, S. 102
- [205] Gutterres, M.: Die Bedeutung der kritischen Mizellbildungskonzentration bei der Fettung von Kollagen. 2. Freiburger Kollagensymposium 2000. Tagungsbericht

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Oberflächenspannung von Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration.....	19
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung: (a) eines Abschnittes einer Kollagenfibrille; (b) Aufbau einer Mikrofibrille aus fünf Kollagenmolekülen; (c) eines Ausschnitts aus dem Kollagenmolekül (Tripelhelix)	24
Abbildung 3.3: Oberflächen-Funktionalität der Mikrofibrille von Kollagen (Rindshaut Typ I Kollagen).....	28
Abbildung 3.4: Verhalten des Kollagens in saurem und basischem Medium	29
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Anordnung von Tensidmolekülen an der Phasengrenze.....	34
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Adsorption von anionischem Tensid auf der positiv geladenen Oberfläche.....	35
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Anlagerung von Tensidionen auf Kollagen	37
Abbildung 4.4: Salzbindung zwischen Fettungsmittel und Kollagen.....	39
Abbildung 5.1: Allgemeine Strukturformel von Mono-Sulfosuccinaten	49
Abbildung 5.2: Synthese der Sulfobernsteinsäuremonoester	51
Abbildung 5.3: Anlagerungsreaktion von Ethylenoxid an Fettalkohol	52
Abbildung 5.4: Hydratation von Ethylenoxid-Addukten	53
Abbildung 5.5: Probeentnahme bei 6 Versuchsvarianten A, B, C, D, E und F in Lateinquadrat.....	55
Abbildung 5.6: Schwach chromiertes (Freiberger) Hautpulver. REM-Aufnahme.....	56
Abbildung 5.7: Chromleder, Querschnitt, REM-Aufnahme.....	58
Abbildung 5.8: Filtrationsapparat zur Tablettenherstellung	59
Abbildung 6.1: Einfluß des Cr ₂ O ₃ -Angebotes auf die Eigenschaften der Tabletten	70
Abbildung 6.2: Einfluß des Mimosa-Angebotes auf die Eigenschaften der Tabletten ..	70
Abbildung 6.3: Kollagenfasern ungegerbt in Hautpulvertablette.....	73
Abbildung 6.4: Kollagenfasern chromgegerbt in Hautpulvertablette.....	73
Abbildung 6.5: Kollagenfasern chromgegerbt in Hautpulvertablette.....	74
Abbildung 6.6: Kollagenfasern vegetabilgegerbt mit Mimosaextrakt in Hautpulvertablette. Oberfläche, REM-Aufnahme	74
Abbildung 6.7: Tabletten aus Hautpulver in Wasser (W), in Chromlösung (Cr), in Chrom- bzw. Fettlösung (Cr/F) und in Mimosalösung (Mim) behandelt..	75
Abbildung 6.8: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes auf die Biegesteifheit der Tabletten.....	77
Abbildung 6.9: Biegesteifheit der Tabletten in Abhängigkeit von der C-Zahl und der Ethoxylierung des Kohlenwasserstoffrestes der Sulfosuccinate.....	78

Abbildung 6.10: Extrahierbare Stoffmenge der Tabletten in Abhängigkeit von der C-Zahl und der Ethoxylierung der Sulfosuccinate.....	79
Abbildung 6.11: Zusammenhang zwischen Hautsubstanz und Sulfosuccinateinsatz zu den Tabletten.....	79
Abbildung 6.12: Chromgegerbte Hautpulvertablette.....	80
Abbildung 6.13: Chromgegerbte und gefettete Hautpulvertablette.....	80
Abbildung 6.14: Einfluß von Sulfosuccinaten auf die Biegesteifheit des Leders	82
Abbildung 6.15: Einfluß von Fettungsmitteln (Sulfosuccinate und Licker (L)) auf die Biegesteifheit des Leders	84
Abbildung 6.16: Extrahierbare Stoffe aus dem Leder in Abhängigkeit von der Art der Fettungsmittel	85
Abbildung 6.17: Einfluß von Sulfosuccinaten allein und kombiniert auf die Biegesteifheit des Leders	86
Abbildung 6.18: Zusammenhang zwischen dem Einsatz von Sulfosuccinaten und den in zwei Extraktionen extrahierten Stoffen.....	87
Abbildung 6.19: Zusammenhang zwischen dem Einsatz von Sulfosuccinaten und den in zwei Extraktionen aus Sulfosuccinat-Sand-Gemischen extrahierbaren Stoffen.....	88
Abbildung 6.20: Chromgegerbtes ungefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme.....	91
Abbildung 6.21: Chromgegerbtes mit C ₁₄ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	91
Abbildung 6.22: Chromgegerbtes ungefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme.....	92
Abbildung 6.23: Chromgegerbtes mit C ₁₀ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	92
Abbildung 6.24: Chromgegerbtes mit C ₁₀ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	93
Abbildung 6.25: Chromgegerbtes mit C ₁₄ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	93
Abbildung 6.26: Chromgegerbtes mit C ₁₈ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	94
Abbildung 6.27: Chromgegerbtes ungefetteten Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme ..	94
Abbildung 6.28: Chromgegerbtes mit C ₁₀ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	95
Abbildung 6.29: Chromgegerbtes mit C ₁₄ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	95
Abbildung 6.30: Chromgegerbtes mit C ₁₈ EO-Sulfosuccinat gefettetes Leder. Querschnitt, REM-Aufnahme	96
Abbildung 6.31: Kollagenfibrillen im chromgegerbten und gefetteten Leder	96
Abbildung 6.32: Abhängigkeit der Biegesteifheit des Leders vom C ₁₄ EO-Sulfosuccinat-Angebot.....	98

Abbildung 6.33: Molekülform, Struktur und Dimension des Sulfosuccinates nach Dynamiksimulation.....	100
Abbildung 6.34: Oberflächenspannung σ der wässrigen Lösungen von C ₁₀ EO-, C ₁₄ EO- und C ₁₈ EO-Sulfosuccinaten in Abhängigkeit von der Konzentration c bei 23 °C	105
Abbildung 6.35: Oberflächenspannung σ der wässrigen Lösungen von C ₁₀ EO-, C ₁₄ EO- und C ₁₈ EO-Sulfosuccinaten in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration c bei 23 °C.....	106
Abbildung 6.36: Oberflächenspannung σ der wässrigen Lösungen von C ₁₀ EO- Sulfosuccinat in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration c bei 23 °C und 50 °C	106
Abbildung 6.37: Biegesteifheit der mit C ₁₀ EO-, C ₁₄ EO-, und C ₁₈ EO-Sulfosuccinaten behandelten Leder in Abhängigkeit von der Konzentration c und in Beziehung zur cmc.....	107
Abbildung 6.38: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes (0,0; 1,0 und 1,5 %) auf den isoelektrischen Punkt (Zeta-Potential = 0) des Kollagens in Hautpulvertabletten.....	110
Abbildung 6.39: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes (0,0 und 3,0 %) auf den isoelektrischen Punkt (Zeta-Potential = 0) des Kollagens in Hautpulvertabletten.....	110
Abbildung 6.40: Einfluß des Sulfosuccinatangebotes (0,0 und 6,0 %) auf den isoelektrischen Punkt (Zeta-Potential = 0) des Kollagens in Hautpulvertabletten.....	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Klassifizierung der Tenside auf der Grundlage der Ladungsstruktur ihrer Kopfgruppe 17

Tabelle 3.2: Hierarchie und Daten der Kollagenstruktur..... 25

Tabelle 3.3: Aminosäurezusammensetzung des Kollagens 26

Tabelle 3.4: Verteilung der ionisch geladenen Aminosäuren im Tripeptide der α_1 -Kette des Typ I Kollagens 27

Tabelle 3.5: Übersicht zur Oberflächen-Funktionalität der Mikrofibrille von Kollagen 28

Tabelle 5.1: Spezifikation der Mono-Sulfosuccinate 49

Tabelle 5.2: Spezifikation der Fettalkohole für die Synthese der Mono-Sulfosuccinaten 50

Tabelle 5.3: Chemischer Sauerstoffbedarf der Sulfosuccinate 53

Tabelle 6.1: Dicke und Biegekraft chrom- und vegetabilgerbter Hautpulvertabletten (gefettet und ungefettet) 75

Tabelle 6.2: Einfluß des Einsatzes von Sulfosuccinaten auf Wasseraufnahme, Wassertropfenechtheit, Oberflächenenergie und Wärmeleitfähigkeit des Leders..... 82

Tabelle 6.3: Einfluß des Einsatzes der Kombination von Sulfosuccinaten und anionischem Fettlicker (L) auf Wasseraufnahme nach Kubelka, Wassertropfenechtheit Oberflächenenergie und Wärmeleitfähigkeit des Leders..... 84

Tabelle 6.4: Hautsubstanz in mit Sulfosuccinaten gefettetem Leder..... 89

Tabelle 6.5: Sulfosuccinataufnahme von mit C₁₄EO-Sulfosuccinat behandeltem Leder auf der Basis der Masse-Bilanz..... 89

Tabelle 6.6: Mantelfläche der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in einem 1 cm³ Würfel von acetonentwässerter Blöße 99

Tabelle 6.7: Fettmenge zur Bedeckung der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in senkrechter Anordnung 101

Tabelle 6.8: Fettmenge zur Bedeckung der Mikrofibrillen, Fibrillen und elementaren Fasern in paralleler Anordnung..... 101

Tabelle 6.9: Dimension der Mikrofibrillen und Fibrillen und Zahl der basischen Aminogruppen 102

Tabelle 6.10: Fettmenge zur totalen und partiellen Bedeckung der Fibrille mit C₁₄EO..... 102

Tabelle 6.11: Kritische Mizellbildungskonzentration der Sulfosuccinate..... 105

Tabelle 6.12: Sulfosuccinat-Aufnahme der mit unterschiedlichen Flottenkonzentrationen gefetteten Leder 108