

Zusammenhänge zwischen Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethoden

Von Prof. Dr. W. WEBER

Leiter der Abteilung II, Lederindustrie, EMPA-C, St. Gallen

Mit der Gerbung der tierischen Haut wird bezweckt, deren nachteilige Eigenschaften, wie Quellbarkeit in Wasser, Empfindlichkeit im feuchten Zustand gegen erhöhte Temperatur, hornig-steifes Auftrocknen und Fäulnisfähigkeit, möglichst vollständig zu beheben. Gleichzeitig sollen ihre günstigen Eigenschaften, wie die hohe Reißfestigkeit, die vorteilhaften Dehnungseigenschaften, die Durchlässigkeit für Wasserdampf u. a., erhalten bleiben. Daß man in der Lage ist, dem Werkstoff Leder alle diese Eigenschaften und weitere dazu zu verleihen, zeichnet ihn in besonderer Weise aus. Es liegt dies einerseits an der chemischen Zusammensetzung, andererseits an der besonderen Struktur der Haut bzw. des Leders.

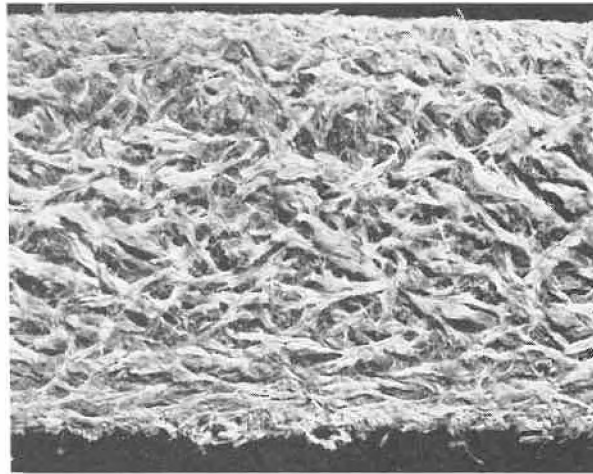
Im folgenden soll gezeigt werden, in welcher Beziehung Zusammensetzung und Struktur des Leders zu einigen ausgewählten Eigenschaften stehen und wie diese geprüft werden.

Die Haut besteht aus drei Schichten, der Oberhaut (Epidermis), der Lederhaut (Corium oder Cutis) und der Unterhaut (Subcutis).

Bei der Lederherstellung werden Oberhaut und Unterhaut entfernt. Das Leder ist somit ein Erzeugnis der eigentlichen Lederhaut.

Diese besteht aus einem Fasergeflecht, dessen Hauptanteil vom kollagenen Bindegewebe gebildet wird, das sich seinerseits aus kollagenen Fasern aufbaut. Diese

verlaufen kreuz und quer nach allen Richtungen und sind so miteinander verflochten, daß weder Anfang noch Ende zu erkennen sind. Die kollagenen Fasern stellen Bündel feinerer Fibrillen dar, die sich wiederum aus noch feineren Einheiten aufbauen. Wie die natürlichen Textilfasern sind auch die kollagenen Fasern anisotrop und ergeben charakteristische Röntgendiagramme, welche sich von solchen anderer Proteinfasern deutlich unterscheiden.



← Narbenschicht

← Retikularschicht

Abb. 1. Hautquerschnitt (Rind) ohne Epidermis

Seiner chemischen Natur nach ist Kollagen ein Protein, an dessen Aufbau sich vor allem Glykokoll und in erheblich geringeren Mengen elf weitere Aminosäuren beteiligen. Die Eiweißnatur des Kollagens bestimmt dessen Reaktion mit gerbenden Stoffen und ist auch von Bedeutung für das Verhalten der ungegerbten und gegerbten Haut gegen Wasser. Art und Menge des bei der Lederherstellung verwendeten Gerbmittels verleihen dem Produkt zusätzliche charakteristische Eigenschaften.

Was den Chemismus der Gerbvorgänge betrifft, so kann im Rahmen dieses Vortrages lediglich summarisch darauf hingewiesen werden, daß im Falle der natürlichen pflanzlichen und der meisten synthetischen Gerbstoffe sich Reaktionen zwischen ihren phenolischen Gruppen und den stickstoffhaltigen Gruppen des Kollagens abspielen, während bei der Chromgerbung die Bildung von Komplexverbindungen zwischen Eiweiß und 3 wertigem Chrom angenommen wird, wobei in jedem Fall Faser-Netzungen eintreten.

In welcher Weise wirken sich nun der chemische Aufbau und die submikroskopische und mikroskopische Struktur des Leders auf dessen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften aus?

Da der Hauptbestandteil des Leders ein Eiweißkörper ist, werden vom Leder Wassermoleküle als Quellungswasser aufgenommen, wobei der Grad der Quellung allerdings von verschiedenen Faktoren abhängig ist, speziell von der Anwesenheit von Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen (geringste Quellung im isoelektrischen Punkt),

sowie von Art und Menge der gerbenden Stoffe. Mit zunehmender Gerbintensität nimmt die Einlagerung von Quellungswasser ab. Dieses wirkt einerseits als Weichmacher und erhöht damit die Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders, andererseits ermöglicht es, wenn in genügender Menge vorhanden, die bei erhöhter Temperatur erfolgende Verleimung des Kollagens, die in ihrem ersten Stadium eine Desorientierung der sub-

mikroskopischen Kristallite ist und im zweiten Stadium ein hydrolytischer Eiweißabbau. Die Desorientierung äußert sich in einer Schrumpfung der Lederfaser. Die

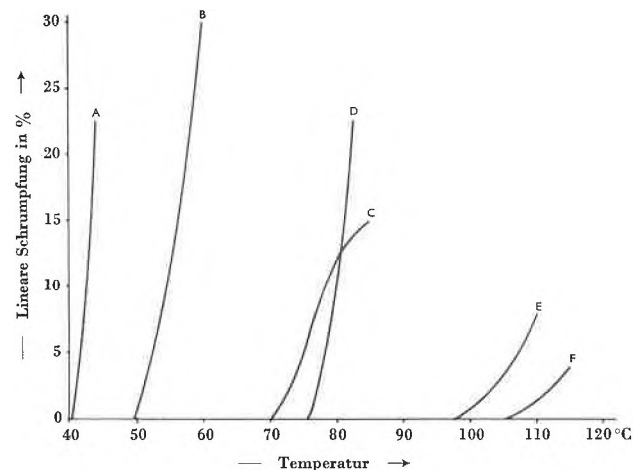
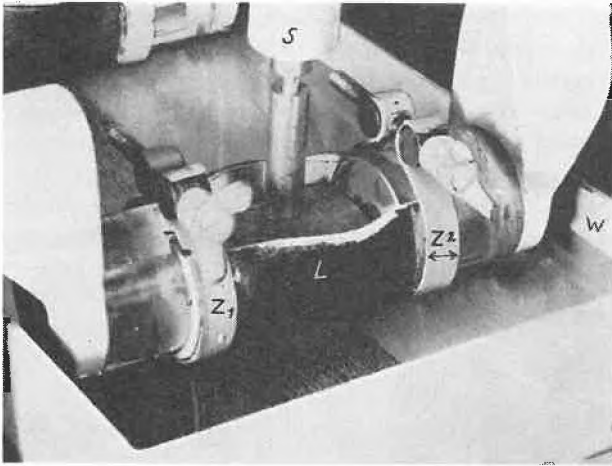
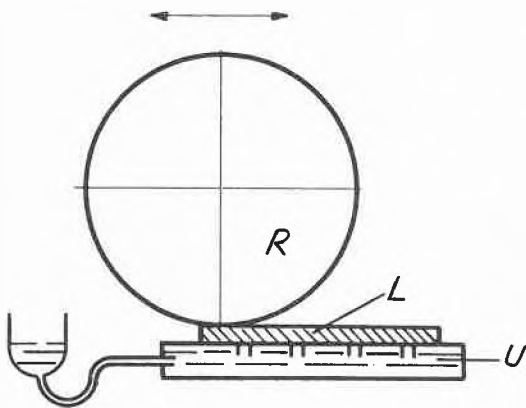


Abb. 2. Schrumpfungsdigramme von Leder verschiedener Gerbarten. A bis D = Schrumpfung in Wasser; E und F = Schrumpfung in Mischung Wasser-Glycerin. Beispiele für: A = ungegerbte Schafhaut; B = alaugegerbtes Kalbfell; C = grubengares Bodenleder für Laufsohlen; D = beschleunigt gegerbtes Bodenleder für Laufsohlen; E = kombiniert chrom-pflanzlich gegerbtes Bodenleder für Laufsohlen; F = chromgerbtes Sport-Oberleder

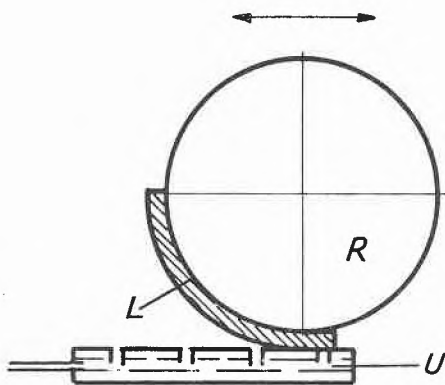
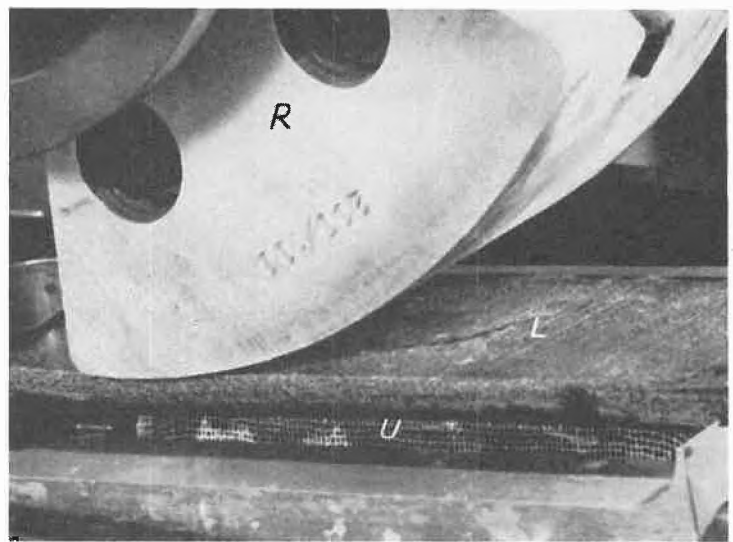
Temperatur der beginnenden Schrumpfung ist abhängig von Art und Intensität der Gerbung und wird zur Charakterisierung eines Leders bestimmt.



← Abb. 3. Penetrometer «Bally» für die dynamische Prüfung des Verhaltens von Oberleder gegen Wasser. Unter Bedingungen, die der natürlichen Beanspruchung bei der Gehbewegung möglichst entsprechen, werden mit dem Prüfapparat zur Beurteilung des Verhaltens eines Oberleders gegen Wasser bestimmt: a) Dauer bis zum Wasserdurchtritt; b) Wasseraufnahme in bestimmten Zeitabständen; c) Menge des durchtretenden Wassers in bestimmten Zeitabständen («Wasserdurchlaß» in g pro Stunde). L = An den beiden Zylindern Z_1 und Z_2 befestigte Lederprobe. Diese bildet eine durch die Zylinderenden beidseitig geschlossene Mulde. Z_1 = fester Zylinder. Z_2 = in der Achse vor- und rückwärts beweglicher Zylinder, der die eingespannte Lederprobe leicht staucht und streckt. W = Wanne mit Wasser zum Eintauchen der muldenförmigen Lederprobe bis zu einer bestimmten Tiefe. S = Stromabnehmer für die Anzeige des ersten Wasserdurchtrittes



4 a



4 b

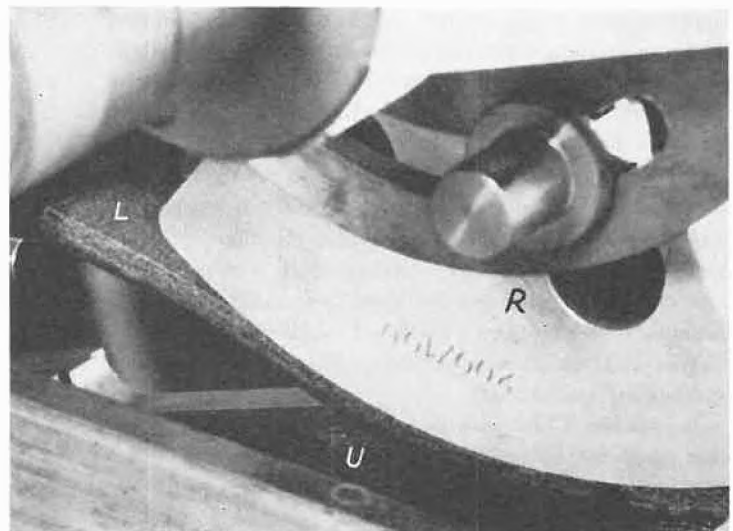


Abb. 4. Apparatur EMPA-C für die dynamische Prüfung des Verhaltens von Bodenleder gegen Wasser. Der Prüfapparat ahmt die natürliche Beanspruchung von Bodenleder am besohlenen Schuh bei der Gehbewegung nach. Prinzip: Auf der auf einer feuchten Unterlage (U) ruhenden Lederprobe (L) wird die Rolle (R) hin und her bewegt. Entsprechend der Rollenbewegung wird die an einem Ende festgehaltene und am anderen Lederende mit einer beweglichen Einspannvorrichtung befestigte Probe abwechselungsweise in gestrecktem Zustand auf die Unterlage gedrückt (siehe Abb. 4 a) und von dieser in gebogener Lage abgehoben (siehe Abb. 4 b). An der von unten her dauernd befeuchteten Lederprobe werden ermittelt: die Dauer bis zum Wasserdurchtritt, die Wasseraufnahme in bestimmten Zeitabständen und die Menge des durchtretenden Wassers in bestimmten Zeitabständen («Wasserdurchlaß» in g pro dm^2 pro Stunde)

Bei Leder für Bekleidungszwecke ist das Verhalten gegen Wasser von besonderer Bedeutung. Einerseits muß das Material die Feuchtigkeitsausdünstung des Körpers aufnehmen und nach außen ableiten, andererseits soll von außen her kein Wasser das Leder durchdringen.

Die hydrophilen Gruppen der sich aus Eiweiß und Gerbstoff zusammensetzenden Ledersubstanz sind für die Durchlässigkeit des Leders für Wasserdampf verantwortlich, welcher in Richtung des Feuchtigkeitsgefälles nur zum Teil durch die kapillaren Faserzwischenräume wandert, sondern in erheblichem Ausmaß in den Lederfasern selbst diffundiert. Diese Wasserdampfdurchlässigkeit des Leders ist für seine Verwendung als Bekleidungsmaterial von eminenter Bedeutung, daher Gegenstand einer entsprechenden Prüfung und mit ein Qualitätskriterium für Schuhober- und Bekleidungsleder.

Die hydrophilen Gruppen der Ledersubstanz fördern somit die Wasserdampfdurchlässigkeit, sie haben aber auch zur Folge, daß die Faserzwischenräume sich mit Kapillarwasser füllen und daß die Fasern selbst quellen, d.h. das Leder kann sich mit Wasser vollsaugen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit vergrößert und beim Träger eines Schuhs ein Kältegefühl erzeugt wird, wenn nicht gar das Wasser das Leder so durchdringt, daß es auf der Gegenseite in Tropfen erscheint.

Die Bemühungen der Gerbereien gehen daher dahin, in das Leder hydrophobe Substanzen einzulagern, z. B. Fettstoffe und andere, zum Teil synthetische Ester, Metallseifen, Mineralölderivate und Silicon-Produkte. In der Tat läßt sich dadurch erreichen, daß das statische Wasseraufnahmevermögen bedeutend verringert wird. Wird nun ein so imprägniertes Leder bei einseitiger Benetzung wie am Schuh gebogen und gestaucht, so kann der Fall eintreten, daß das Wasser trotz aller Hydrophobierung das Leder mit Leichtigkeit durchdringt. Die Erklärung für ein solches Verhalten ist darin zu finden, daß die gewählte hydrophobierende Substanz die Quellung der Hautfasern praktisch vollständig unterbindet, so daß sich die Faserzwischenräume nicht genügend schließen und das Lederfasergeflecht sich wie ein solches aus Glasfasern verhält. Um eine praktisch genügende Wasserdichtigkeit zu erreichen, muß somit eine gewisse Quellbarkeit der Lederfasern erhalten bleiben. Für die in dieser Richtung gehende technische Entwicklung auf dem Ledergebiet ist es nun unumgänglich, daß Einrichtungen zur Verfügung stehen, welche gestatten, die Wasserdichtigkeit des Leders unter dynamischen Bedingungen zu prüfen. Eine solche in der Schuhindustrie entwickelte Maschine für die Prüfung von Oberleder zeigt Abb. 3.

Eine an der EMPA entwickelte und konstruierte Apparatur für die dynamische Prüfung von Laufsohlenleder auf das Verhalten gegen Wasser ist in Abb. 4 dargestellt.

Die Menge des an die hydrophilen Gruppen des Leders gebundenen, weichmachenden Quellungswassers und damit der Feuchtigkeitsgehalt des Leders stehen in einem

Gleichgewicht mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Infolgedessen sind die physikalischen Eigenschaften des Leders abhängig von den Klimabedingungen des Raumes, in welchem es gelagert und geprüft wird, was bei der Beurteilung der Ergebnisse physikalischer Prüfungen zu berücksichtigen ist, wenn diese nicht unter standardisierten Klimabedingungen vorgenommen worden sind.

Daß selbstverständlich Zusammenhänge bestehen zwischen dem Chemismus des Leders und seiner Reaktionsfähigkeit mit Farbstoffen und damit Einflüsse auf die Echtheitseigenschaften des gefärbten Leders, sei nur am Rande erwähnt.

Die dreidimensionale Faserverflechtung hat für Leder charakteristische physikalische Eigenschaften zur Folge, die sich z. B. schon beim einfachen Zugversuch im Zug-Dehnungs-Diagramm erkennen lassen.

Bei beginnender Verformung wird zunächst das Fasernetzwerk ähnlich wie ein Trikot ohne großen Kraftaufwand gestreckt. Nachdem sich die Fasern so weit als möglich in die Zugrichtung orientiert haben, stellt sich ein erhöhter Widerstand gegen die weitere Verformung ein, bis schließlich der Bruch eintritt. Diesem anfänglich geringen bis mäßigen, in der späteren Phase erhöhten Verformungswiderstand verdankt das für die Bekleidung verwendete Leder die Eigenschaft, sich dem Fuß, der Hand oder dem Oberkörper angenehm anzuschmiegen. Der Lederhersteller hat es aber in der Hand, durch Wahl zweckmäßiger Gerb- und Zurichtverfahren den Verformungswiderstand dem Verwendungszweck eines Leders anzupassen. So ist beispielsweise ein Handschuhleder zügiger als ein Leder für Täschnerwaren. Bei einem Treibriemen wird wiederum ein hoher Verformungswiderstand angestrebt. Die Zug-Dehnungs-Prüfung erteilt daher wertvolle Auskünfte über eine für bestimmte Ledertypen jeweils charakteristische Eigenschaft.

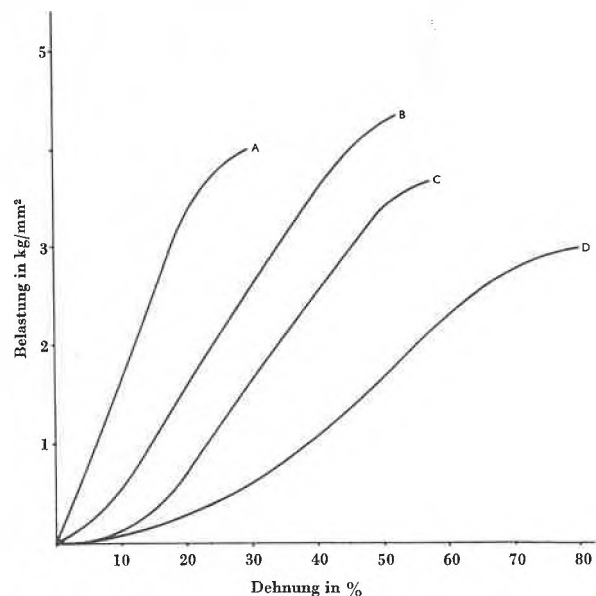


Abb. 5. Zug-Dehnungs-Kurven verschiedener Leder. A Bodenleder für Laufsohlen; B Treibriemenleder, nicht gestreckt; C Waterproof-Oberleder; D Bekleidungsleder

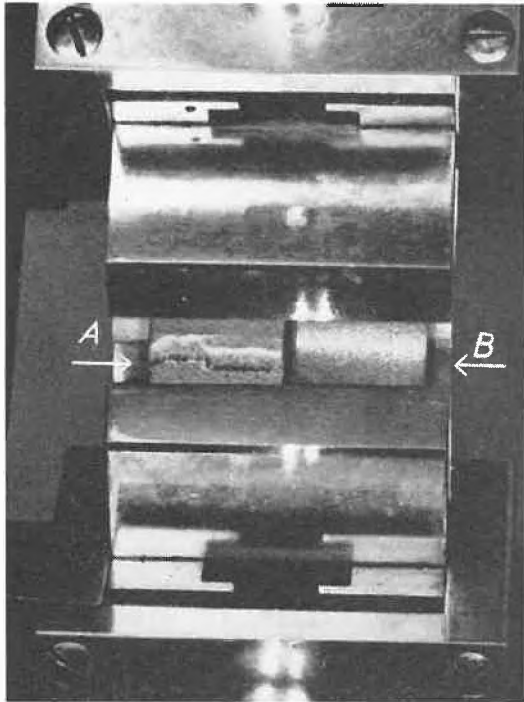


Abb. 6. Apparatur zur Prüfung des Biegeverhaltens von Leder (nach NAUMANN-SCHOPPER). Lederprobe A mit gebrochenen Narben; Lederprobe B intakt

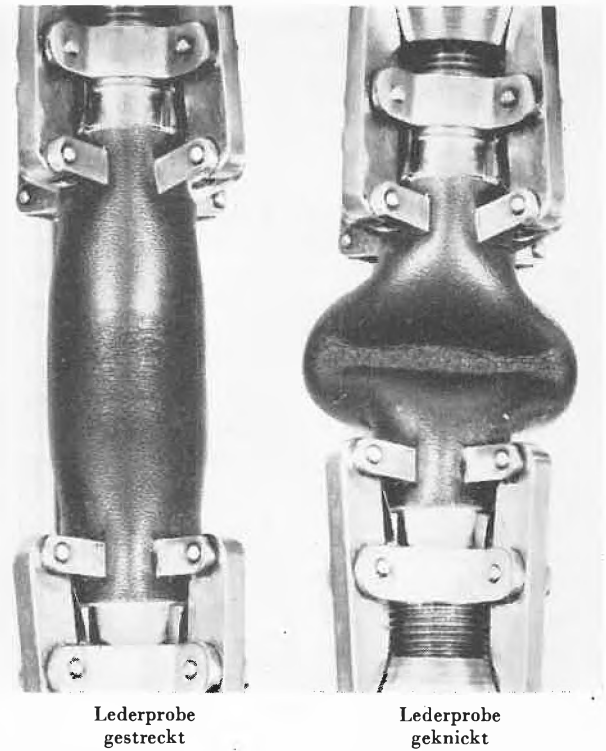


Abb. 8. Apparatur EMPA-C für die gefaltetenähnliche Dauerknickprüfung von Schuhoberleder

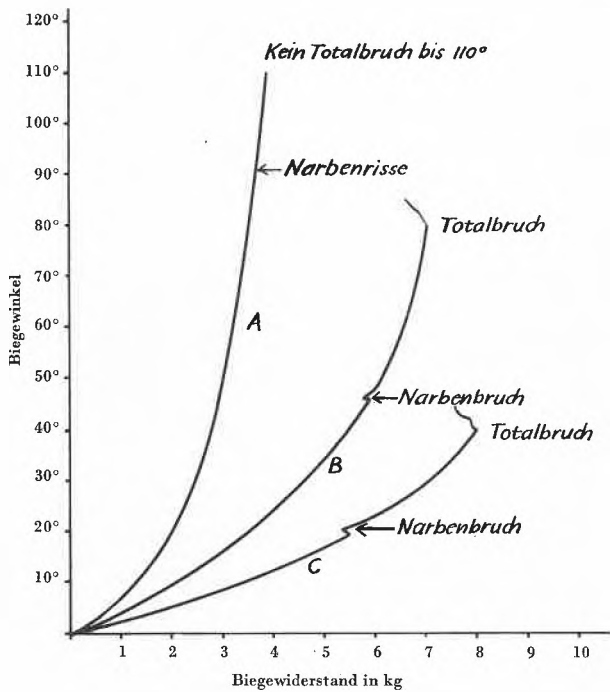


Abb. 7. Biege-Diagramme verschiedener Ledertypen (Biegeprüfung nach NAUMANN-SCHOPPER). A = flexibles Bodenleder, B = mäßig flexibles Bodenleder, C = steifes und hartes Bodenleder

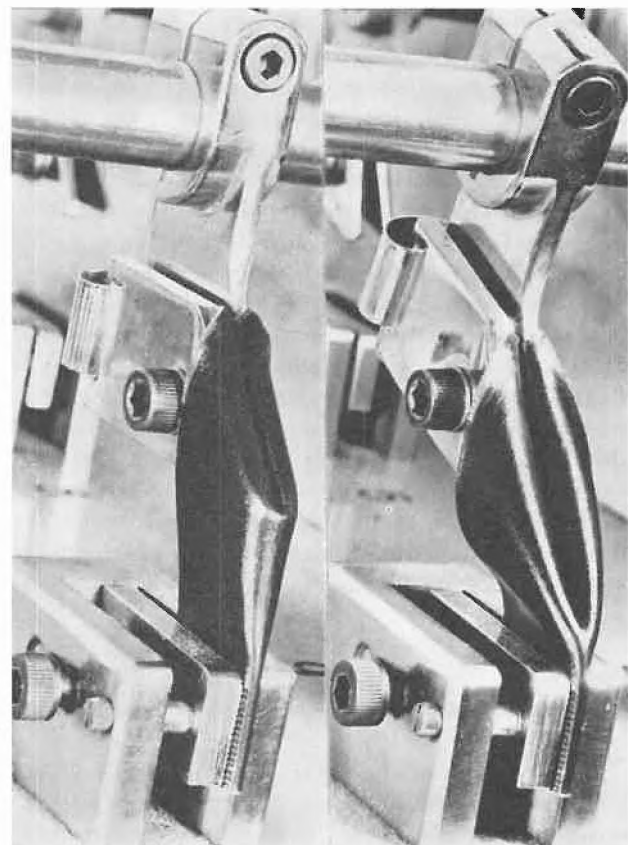


Abb. 9. Flexometer «Bally» für die dynamische Prüfung des Verhaltens von leichtem Schuhoberleder bei Faltenbildung. Unter Bedingungen, die der natürlichen Beanspruchung des Schuhoberleders in den Gehfalten möglichst entsprechen, wird die Anzahl Knickungen bestimmt, bis Veränderungen des Finish (Sprünge, Ablösen usw.) bzw. Lederbrüche auftreten. Lederfalte in zwei Stellungen

→

Als weitere Konsequenz der dreidimensionalen Faser-
verflechtung und der inneren Weichmachung durch ein-
gelagertes Wasser, allerdings noch unterstützt durch in
das Leder eingearbeitete, das Fasergefüge gleichsam
«schmierende» Fettstoffe, ist die ausgezeichnete Dauer-
knickfestigkeit bestimmter Ledertypen zu nennen. Man
denke nur an die Millionen von Knickungen, die ein
gutes Leder in der Gehfalte aushält, bis ein erster Scha-
den auftritt. Apparaturen zur Prüfung der Dauerknick-
festigkeit von Schuhoberleder, Bekleidungs- und Polster-
leder zeigen die Abb. 8 und 9.

Die Darlegungen zeigen an ausgewählten Beispielen,
daß der Werkstoff Leder infolge seiner chemischen
Zusammensetzung und seiner Struktur eine Reihe von
Eigenschaften in sich vereinigt, die ihn in ganz beson-
derem Maß für Bekleidungs-zwecke, für die Möbel- und
Reiseartikelindustrie und für technische Zwecke geeig-
net erscheinen lassen. Die entwickelten Prüfmethode
gestatten, die Eigenschaften der verschiedenen Leder-
typen so zu prüfen und zu beurteilen, daß diese zweck-
erfüllend eingesetzt werden können.
