

LEDERPFLEGEMITTEL AUF VEGETABIL GEGERBTEM LEDER

– Auswirkungen und chemische Veränderungen

Diplomarbeit
vorgelegt von Kristina Blaschke
Bern, den 4. August 2008

Referentin: Prof. Dipl. Rest. Elke Mentzel
Koreferent: Dr. Michael Meyer

DANKSAGUNG

Der Bernischen Denkmalpflege Stiftung möchte ich für ein grosszügiges Diplomstipendium ganz herzlich danken. Weiterhin möchte ich mich bei der Stiftung des Deutschen Handwerks für ein Stipendium in den ersten beiden Studienjahren danken.

Für die Betreuung während des ganzen Studiums und meiner Diplomarbeit danke ich Prof. Dipl. Rest. Elke Mentzel. Eine weitere Danksagung geht an meinen Korreferenten Dr. Michael Meyer, der mich mit guten Ideen unterstützte und es ermöglichte, dass einige Analysen für die vorliegende Diplomarbeit im Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen in Freiberg (Sachsen, Deutschland) durchgeführt werden konnten. Deshalb gilt mein Dank vor allem dem Forschungsinstitut: im Besonderen Dipl. Ing. Marit Wolf und Dr. Bernd Matthes, Dr. Michaela Schröpfer, Dipl. Physiker André Grahl, Yvonne Gehrmann, Elisabeth Weisspflug und Dipl. Chem. Rolf Matzker.

An der Hochschule der Künste in Bern, Konservierung und Restaurierung, möchte ich mich bei folgenden Personen für gute Diskussionen und Hilfestellungen bedanken: Prof. Dr. Stefan Wülfert, Dr. Caroline Forster, Dr. Nadim Scherrer, Dipl. Rest. Stefan Zumbühl und Brigitte Lienert.

Weiterhin gilt mein Dank dem Anatomischen Institut der Universität Bern, insbesondere der Abteilung Experimentelle Morphologie unter der Leitung von Prof. Dr. med. Ochs, wo Marianne Hofstetter Gefriermikrotomschnitte von Leder für diese Arbeit angefertigt hat.

Ausserdem möchte ich Prof. René Larsen (PhD) und Dorte Vestergaard Poulsen (MA) danken, die mir im November 2007 die Möglichkeiten der Leder- und Lederpflegemittel-Analytik in Kopenhagen näher brachten.

Meinen Eltern und meiner Schwester möchte ich ganz besonders für die entgegengebrachte Unterstützung während des ganzen Studiums danken. Ein weiteres spezielles Dankeschön gilt Thorsten Walther, sowie Dipl. Rest. Stefanie Göckeritz. Beide haben mich während des ganzen Studiums, sowie während der Diplomzeit mit geistigem wie emotionalem Beistand umfassend begleitet. Zuletzt möchte ich meinen Studienkolleginnen Anja Alt, Carmen Effner, Sabrina Kolesch, Eva Loretz und Laura Zigrino meinen Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand dieser Diplomarbeit sind Lederpflegemittel auf vegetabil gegerbtem Leder. Folgende Pflegemittel werden in der Arbeit untersucht: Creme empfohlen von LARSEN, Holländische Emulsion, Dressing empfohlen von FUCHS und Cire 213.

Im theoretischen Teil der Arbeit wird auf Zusammensetzung und Degradation, sowie Wirkungsweise und Anwendung der Fettungs- bzw. Lederpflegemittel in Lederherstellung und Konservierung eingegangen.

Im praktischen Teil wurden mikroskopische, farbmétrische, hydrothermale und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um Veränderungen von Leder durch Lederpflegemittel zu charakterisieren. Gleichzeitig wurden Penetrationstiefen der Lederpflegemittel mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie und Fettanfärbungen von Lederquerschnitten untersucht, sowie chemische Veränderungen der Lederpflegemittel mit Hilfe von Gaschromatographischer Massenspektrometrie nachgewiesen.

ABSTRACT

Title: „Lubricants on vegetable tanned leather – Effects and chemical changes“

This thesis deals with lubricants on vegetable tanned leather. The following leather care products were tested: Cream recommended by LARSEN, Dutch Emulsion, Dressing recommended by FUCHS and Cire 213.

The theoretical part discusses the composition and degradation, besides effectiveness and use of lubricants in leather manufacture and conservation.

The practical part exemplifies changes of leather caused by lubricants using microscopic, colorimetric, hydrothermal and Scanning Electron Microscopic analyses. In addition the penetration of these products with the help of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and dyeing of cross sections is considered. Furthermore chemical alteration of lubricants by Gaschromatographic Mass Spectrometry is proved.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung.....	6
--------------------------	----------

THEORETISCHER TEIL:

2 Aufbau und Degradation von vegetabil gegerbtem Leder und Fettungsmitteln.....	7
2.1 Leder.....	8
2.1.1 Aufbau von vegetabil gegerbtem Leder.....	8
2.1.2 Degradation von vegetabil gegerbtem Leder.....	11
2.2 Fettungs- und Lederpflegemittel.....	13
2.2.1 Aufbau von Fettungs- und Lederpflegemitteln.....	13
2.2.2 Degradation von Fettungs- und Lederpflegemitteln.....	19
3 Fettungs- und Lederpflegemittel in Leder	21
3.1 Allgemeine Aspekte zum Fetten von Leder	22
3.2 Fetten bei der Lederherstellung	25
3.3 Nachfetten als Konservierungsmassnahme.....	31

PRAKTISCHER TEIL:

4 Probenmaterial.....	35
4.1 Probenleder.....	35
4.1.1 Analyse des Probenleders	35
4.1.2 Herstellung der Lederproben.....	36
4.2 Lederpflegemittel.....	37
4.2.1 Herstellung der Lederpflegemittel.....	37
4.2.2 Auftragsart und Auftragsmenge der Lederpflegemittel.....	38
5 Veränderungen an Leder durch Lederpflegemittel	39
5.1 Mikroskopische Untersuchungen mittels Auflicht	39
5.2 Farbspektrometrische Messungen.....	40
5.3 Schrumpfungstemperaturmessungen.....	43
5.4 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	47

6 Penetrationsverhalten von Lederpflegemitteln	49
6.1 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	50
6.2 Fettanfärbungen an Gefriermikrotomschnitten von Leder	54
6.3 Modellversuch zum Penetrationsverhalten von Lederpflegemitteln.....	57
7 Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln	60
7.1 Gaschromatographische Massenspektrometrie (GC-MS).....	60
7.1.1 Verfahren „Thermodesorption“	61
7.1.2 Verfahren „Statische Headspace“	62
7.2 GC-MS der Lederpflegemittel	63
7.3 GC-MS der Lederpflegemittel auf Leder	66
8 Resultate und Diskussion	70
8.1 Veränderungen von Leder durch Lederpflegemittel	70
8.2 Penetration von Lederpflegemitteln	73
8.3 Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln	75
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	80
10 Literatur	83
11 Abbildungsverzeichnis.....	91
12 Tabellenverzeichnis	92
13 Anhang.....	I

1 Einleitung

Die Konservierungsmassnahme des Nachfettens von Lederobjekten ist unter Restauratoren umstritten. Immer wieder sind Schäden an Lederobjekten durch Lederpflegemittel feststellbar. Ein Schadensbild an Ledereinbänden durch Lederpflegemittel war bereits Thema einer vorangegangenen Semesterarbeit, die den Forschungsbedarf zu dieser Thematik verdeutlichte.

Die aus den Schadensbildern abgeleitete Fragestellung, ob Lederpflegemittel in der Konservierung und Restaurierung überhaupt eingesetzt werden sollten, ist das zentrale Thema dieser Arbeit. Bis heute gibt es auf dem Konservierungs- und Restaurierungsfachgebiet nur wenige systematische Untersuchungen, die diese Hypothese be- oder widerlegen. Die vorliegende Diplomarbeit soll einen sachlichen und analytischen Beitrag zu dieser Problematik leisten.

Der theoretische Teil der Arbeit basiert auf einer umfassenden Literaturrecherche. Es wird als Grundlagenwissen zunächst der Aufbau und die Degradation von vegetabil gegerbtem Leder und Fettungsmitteln dargelegt (→Kap.2). Gleichzeitig werden die im Rahmen der Arbeit zu untersuchenden Lederpflegemittel erläutert. In Kapitel 3 wird auf die Materialkombination Fettungsmittel-Leder detailliert eingegangen. Dabei liegen folgende Fragestellungen zu Grunde: Was geschieht im Leder beim Fetten genau? Welche Parameter beeinflussen diesen Vorgang? Welche Resultate werden durch eine Fettung erwartet oder erzielt? Allgemeine Aspekte zum Fetten von Leder werden in Kapitel 3.1 behandelt. Es werden ungesättigte wie schwefelhaltige Verbindungen und auch Wachse angesprochen. Weiterhin wird auf die Molekülgrösse und den Aggregatzustand von Fettungsmitteln eingegangen, sowie auf eine mögliche gerbende Wirkung von Fettstoffen. In Kapitel 3.2 wird der Fettungsprozess während der Lederherstellung betrachtet. Dieses beinhaltet das Fetten in feuchtem Zustand des Leders, die möglichen Fettungsarten, die Fettverteilung, das Einlagern der Fettstoffe in die Ledermatrix und die mechanische Einwirkung nach dem Fettungsprozess. Das Nachfetten als Konservierungsmassnahme wird in Kapitel 3.3 erörtert, wobei die Auftragsmenge von Lederpflegemitteln, ihre Barrierewirkung gegen Schadgase und ihre Reversibilität diskutiert werden.

Im praktischen Teil der Arbeit wurden vor allem Analysen durchgeführt. In Kapitel 4 wird auf das Probenmaterial, die nachgefetteten Lederproben, eingegangen. Das verwendete Probenleder wurde analysiert und die Probenherstellung beschrieben

(→Kap.4.1). Das Herstellen der Lederpflegemittel, die Auftragsart und die Auftragsmenge werden in Kapitel 4.2 dargelegt.

Anschliessend wird in Kapitel 5 folgende Fragestellung untersucht: Wie verändern die untersuchten Lederpflegemittel die Lederproben? Mittels Auflichtmikroskopie, farbmeterischer Messungen, Schrumpfungstemperaturmessungen und Rasterelektronenmikroskopie wurden Veränderungen des Probenleders durch die getesteten Lederpflegemittel charakterisiert. Kapitel 6 liegt folgende Fragestellung zu Grunde: Wie tief penetrieren Lederpflegemittel in die Ledermatrix, wenn sie von der Narbenseite her aufgetragen werden? Durch Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, Fettanfärbungen von Gefriermikrotomschnitten und einem Modellversuch wird dieser Fragestellung nachgegangen. In Kapitel 7 wird folgende Fragestellung erörtert: Welches dieser Lederpflegemittel verändert sich chemisch am wenigsten? Mit Hilfe von Gaschromatographischer Massenspektrometrie der puren und der auf Leder aufgetragenen Lederpflegemittel konnten chemische Veränderungen nachgewiesen werden. Dies geschah mit zwei verschiedenen Verfahren, erstens dem Thermodesorptionsverfahren (→Kap.7.1.1) und zweitens der Statischen Headspace (→Kap.7.1.2). Dabei mussten die Lederproben zwecks einer besseren Vergleichbarkeit der chemischen Veränderungen klimatischem Stress ausgesetzt werden (→Kap.7.3). In Kapitel 8 folgen die Resultate der Untersuchungen und deren Diskussion. Die Diplomarbeit schliesst mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick (→Kap.9).

THEORETISCHER TEIL

2 Aufbau und Degradation von vegetabil gegerbtem Leder und Fettungsmitteln

In diesem Kapitel werden zunächst Aufbau und Degradationsprozesse von Leder (→Kap.2.1) und Fettungsmitteln (→Kap.2.2) beschrieben, wobei der vorliegende Text keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt¹.

¹ Für eine vollständigere Abhandlung des Themas Leder können KITE und THOMSON (Hrsg.) 2006 „Conservation of Leather and related Materials“ empfohlen werden.

2.1 Leder

Leder ist „von den Haaren befreite und gegerbte, meist auch gefettete und gefärbte Tierhaut“². In dieser Arbeit soll vor allem auf vegetabil gegerbte Leder eingegangen werden, weil diese Gerbart bei historischen Einbandlehern besonders häufig anzutreffen ist³.

2.1.1 Aufbau von vegetabil gegerbtem Leder

Der histologische Aufbau einer ungegerbten Tierhaut zeigt vier Schichten (→Abb.1). Zuoberst befindet sich die Epidermis, welche bei gegerbtem Leder nicht mehr vorhanden ist⁴.

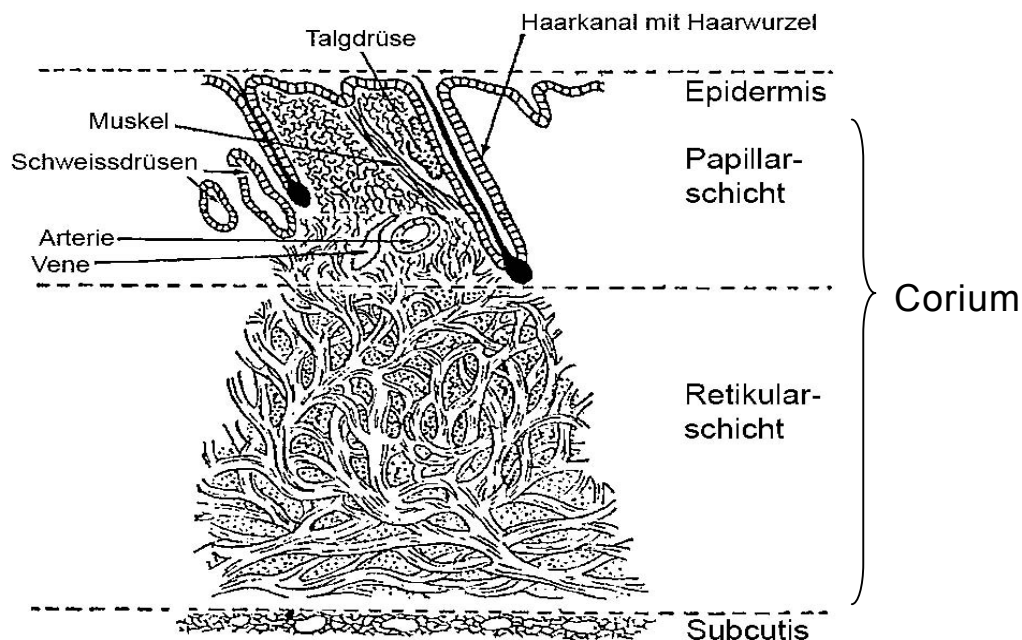


Abbildung 1: Histologischer Aufbau von ungegerbter Tierhaut⁵; Epidermis und Subcutis werden bei der Lederherstellung entfernt; Leder besteht vor allem aus dem Corium

Die Papillarschicht grenzt direkt an die Epidermis und wird vor allem von Haarkanälen, verschiedenen Drüsen, Muskeln, Arterien und Venen durchzogen. Die stabile Retikularschicht bildet zusammen mit der Papillarschicht das Corium, welches aus Kollagenfasern besteht und für die Lederherstellung besonders wertvoll ist⁶. Die Subcutis wird während der Lederherstellung ebenfalls entfernt. Fertig gegerb-

² Brockhaus 1998, Bd.8, S. 269

³ British Library 1984, S. 9

⁴ Herfeld 1990, S. 40

⁵ Haines 2006b, S. 12, Fig. 3.2

⁶ Herfeld 1990, S. 40

tes Leder besteht folglich vor allem aus dem mittleren Teil der Tierhaut, dem kollagenhaltigen Corium.

Kollagen ist der Grundbaustein des Materials Leder. Es besteht aus Aminosäureketten, die grosse Anteile der Aminosäuren Glycin (30%), Prolin (10%) und Hydroxyprolin (10%) enthalten (→Abb.2). Drei Aminosäuren bilden ein Tripeptid, wobei immer Glycin (Gly), Prolin oder Hydroxyprolin (X) und eine dritte Aminosäure (Y) vorkommen (→Abb.3).

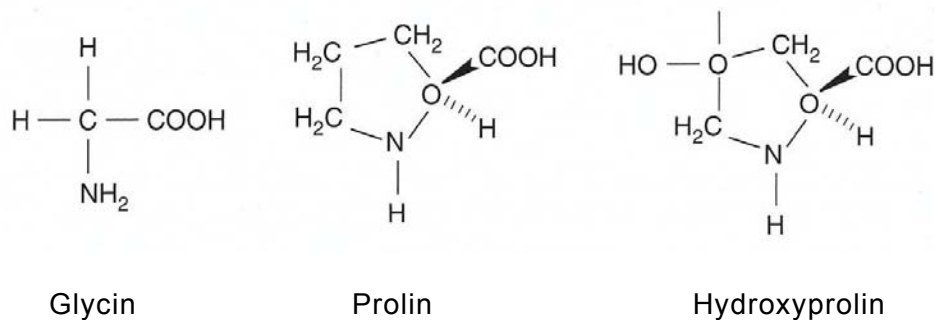


Abbildung 2: Chemische Struktur der Aminosäuren Glycin, Prolin und Hydroxyprolin⁷

Die Ringstruktur von Prolin bzw. Hydroxyprolin führt dabei zu einer rechtsgedrehten einfachen Umdrehung pro Tripeptid. Tripeptide sind die Bausteine, die zu einer α -Helix aneinander gereiht sind (→Abb.3). Drei solcher einfachen α -Helices bilden eine Tripelhelix, welche einem Kollagenmolekül entspricht⁸. Die Bindungen innerhalb einer Tripelhelix erfolgen durch Wasserstoffbrücken von der Aminogruppe einer Helix zur Carbonylgruppe der benachbarten Helix. Circa 8000 dieser Tripelhelices bilden eine Kollagenfibrille⁹. Die Tripelhelices innerhalb einer Fibrille sind dabei versetzt gegeneinander angeordnet. Mehrere Fibrillen ergeben ebenfalls durch Wasserstoffbrücken-

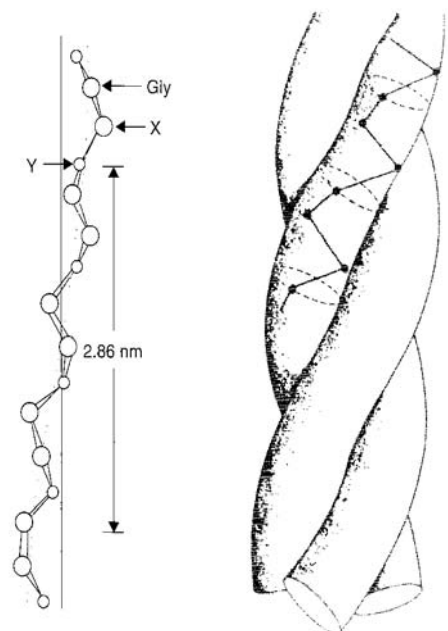


Abbildung 3: Links: Einfache, rechtsgedrehte α -Helix; Rechts: Linksgewundene Tripelhelix (Kollagenmolekül)

⁷ Abbildungen 2 und 3 aus Haines 2006a, Fig. 2.4, 2.5 und 2.6

⁸ Haines 2006a, S. 5

⁹ Giovannini 2004, S. 243

bindungen eine dicht gepackte, teilkristalline und stabile Struktur des Materials Kollagen in Form eines Faserbündels.

Bei der vegetabilen Gerbung kommen Tannine zum Einsatz. Während des Gerbprozesses binden die vegetabilen Gerbstoffe, von ihrer chemischen Struktur her Polyphenole, mit ihren Hydroxylgruppen an den negativ geladenen Stellen der Kollagenkette an (→Abb.4), vor allem an den Carbonyl- und Aminogruppen der Peptidkette. Die unpolaren Enden der Tannine bleiben aufgrund der wirkenden van der Waals Kräfte dicht gepackt, lassen keinen Raum für Wassermoleküle und sind somit hydrophob¹⁰. In vegetabil gegerbtem Leder sind zwischen den α -Helices Tannine eingelagert, die diese kompakt zusammenhalten¹¹.

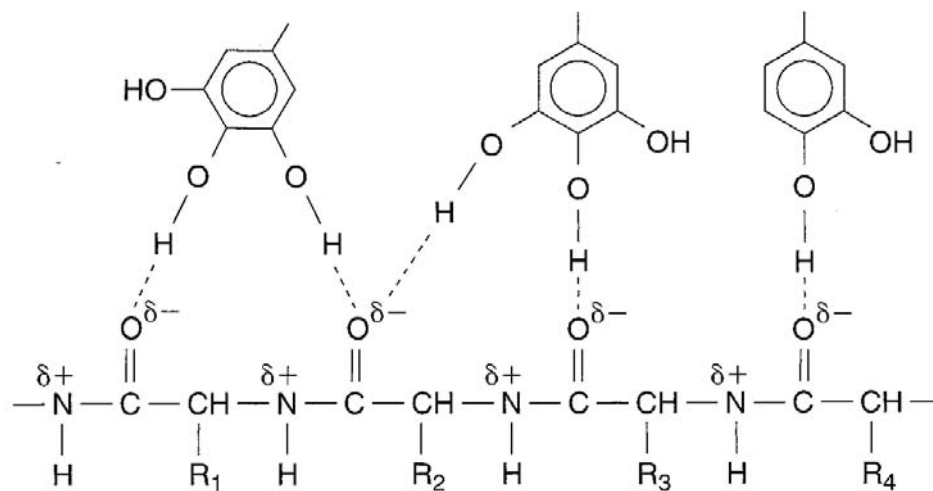


Abbildung 4: Anbinden der vegetabilen Gerbstoffe an die α -Helix durch Wasserstoff-Brücken¹²

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Leder ein proteinisches Material ist, das aus Kollagen besteht. Über drei Aminosäuren wird ein Tripeptid gebildet, aus Tripeptiden eine α -Helix und aus drei α -Helices ein Kollagenmolekül. Zwischen den α -Helices eines Kollagenmoleküls werden die vegetabilen Gerbstoffe eingelagert, welche über Wasserstoffbrücken Bindungen mit den α -Helices eingehen.

¹⁰ Bickley 1991, S. 21

¹¹ Bickley 1991, S. 22

¹² Covington 2006, Fig. 4.11

2.1.2 Degradation von vegetabil gegerbtem Leder

Degradationsmechanismen können Schäden an der Kollagenmatrix des Leders verursachen. Sie führen zur Spaltung der Polypeptidketten. Im Folgenden wird auf die Degradationsprozesse, die in Leder ablaufen können, genauer eingegangen, da sie für das Verständnis der Arbeit grundlegend sind.

Saure Hydrolyse

Schadgase, die sich durch industrielle Luftverschmutzung in der Atmosphäre befinden, können zusammen mit Wasser eine aggressive Säure bilden, wie zum Beispiel Schwefel- oder Salpetersäure. Im Falle von Schwefelsäure wird in den Tanninen Schwefeldioxid aus der Luft zu Schwefeltrioxid oxidiert. Schwefeltrioxid kann daraufhin in Verbindung mit Wasser Hydronium-Ionen freisetzen¹³, welche die C-N-Bindungen der Kollagenhelices angreifen (→Abb.5). Diese saure Hydrolyse führt zu einer Zersetzung der Kollagenmatrix in einzelne Aminosäuren¹⁴. Das daraus resultierende Schadensbild wird „Roter Zerfall“ (engl. „red rot“) genannt und tritt vor allem in Gebieten mit hoher Schadgaskonzentration in der Luft auf, wie zum Beispiel in London¹⁵. Der pH-Wert der betroffenen Leder ist mit 2 und weniger sehr tief und ein Indikator für die saure Hydrolyse¹⁶. Hitze und Feuchtigkeit katalysieren diesen Degradationsprozess zusätzlich¹⁷.

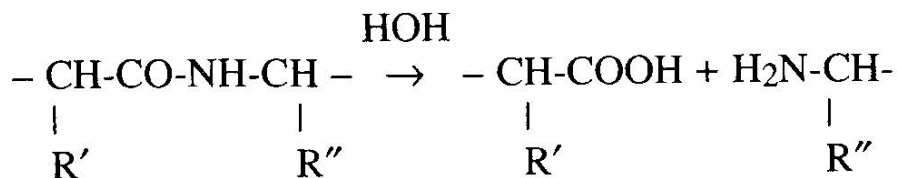


Abbildung 5: Prozess der sauren Hydrolyse an Kollagen¹⁸

Oxidation

Der Prozess der Oxidation von Leder wird in der Restaurierungsliteratur als gegeben betrachtet und ist in mehreren Publikationen erwähnt¹⁹. Naturwissenschaftler,

¹³ Chahine 1991, S. 75

¹⁴ Florian 2006, S. 43

¹⁵ Leather Conservation Centre 1982, S. 12

¹⁶ Fuchs 2005, S. 261

¹⁷ Florian 2006, S. 38

¹⁸ Haines 1991, S. 72

¹⁹ Haines 1991; Florian 2006

die sich mit Kollagen und Leder beschäftigen, betrachten die Oxidation von Leder hingegen als unzureichend belegt²⁰. Schon für ungegerbtes Kollagen sind eventuell vorliegende Oxidationsprozesse derzeit nicht eindeutig geklärt. Bisher wurden lediglich Veränderungen an einzelnen Aminosäuren im wässrigen Medium durch Zugabe von Oxidationsmitteln und Metall-Ionen untersucht²¹. Diese Resultate sind nicht auf Leder in Sauerstoffatmosphäre übertragbar.

In der Restaurierungsliteratur wird allgemein davon ausgegangen, dass die Oxidation von Leder durch Radikale erfolge, die für die Spaltung der Polypeptidketten des Kollagens (→Abb.6) verantwortlich seien. Besonders durch UV-Strahlung werde das Freisetzen von Radikalen ($N\bullet$, $NO\bullet$, $O_2\bullet$) begünstigt, wobei diese auch durch andere Prozesse im Leder vorliegen würden und die Degradation von Leder zusätzlich vorantreiben würden. Diese Radikale entstünden durch Schadgase und durch Oxidation von Fetten und Gerbstoffen²². Die Oxidation verändere die Struktur der Aminosäuren. Diese Veränderungen kämen besonders in den spezifischen Resten der Aminosäuren vor. Weiterhin führe Oxidation möglicherweise zum Verlust der Amino- und Carboxylgruppen²³, die essentiell für die Peptidbindungen seien. Ein Verlust dieser funktionellen Gruppen käme dem Zusammenbruch der Kollagenstruktur gleich. Als letztes Degradationsprodukt dieser Reaktionen läge freies Ammonium vor²⁴.

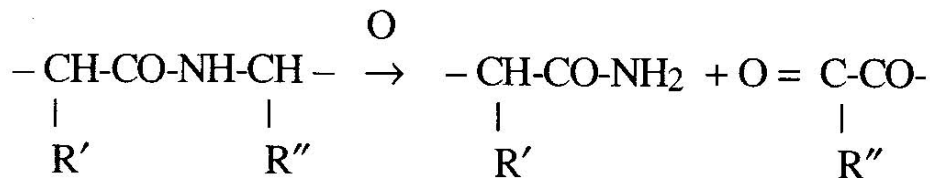


Abbildung 6: Spaltung der Polypeptide durch Radikale²⁵

Nochmals wird darauf hingewiesen, dass dieser soeben erläuterte Oxidationsprozess im Bereich der Kollagen- und Lederforschung nur unzureichend nachgewiesen und belegt ist. Diese Reaktionsfolge sollte daher als Hypothese betrachtet werden.

²⁰ Freundliche Mitteilung von Dr. Michael Meyer vom 13.5.2008. Dr. Meyer nannte folgende Publikationen zu dieser Thematik: → siehe Fussnote 21.

²¹ Deasy 1967, S. 258-269; Gruber, Mellon 1975, S. 78-86; Wolframm, Iancu, Heidemann 1972, S. 233-240; Wolframm, Iancu, Heidemann 1976, S. 185-197

²² Florian 2006, S. 38-39

²³ Florian 2006, S. 45

²⁴ Florian 2006, S. 43

²⁵ Haines 1991, S. 72

Resümierend lässt sich sagen, dass Leder vor allem durch saure Hydrolyse zersetzt wird. Ob wirklich Oxidationsprozesse in vegetabil gegerbtem Leder stattfinden und inwieweit, ist derzeit nicht geklärt. Letztendlich laufen in vegetabil gegerbtem Leder Alterungsprozesse ab, die zum fragmentarischen Vorliegen der Kollagenstruktur und zu einem mechanisch instabilen Materialgefüge führen.

2.2 Fettungs- und Lederpflegemittel

In der vorliegenden Arbeit wird von *Fettungsmittel* gesprochen, wenn allgemein jedes Fettungsmittel und besonders bei der Lederherstellung verwendete Fette gemeint sind. Von *Lederpflegemittel* ist hingegen die Rede, wenn Fette gemeint sind, die zu rein konservatorischen Zwecken nach dem eigentlichen Herstellungsprozess zur Nachfettung eingesetzt werden.

Im folgenden Kapitel werden im ersten Teil die Lederpflegemittel genannt, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Zudem wird auf die Bestandteile der einzelnen Lederpflegemittel eingegangen (→Kap.2.2.1). Im zweiten Teil werden Degradationsprozesse der entsprechenden Materialien erläutert (→Kap.2.2.2).

2.2.1 Aufbau von Fettungs- und Lederpflegemitteln

Dieses Kapitel strebt keine erschöpfende Darstellung von Lederpflegemitteln an. Eine genaue Auflistung einiger verwendeter Lederpflegemittel lässt sich in einer vorangegangenen Semesterarbeit finden²⁶. Diese Diplomarbeit geht nur auf Lederpflegemittel ein, die derzeit in der Fachwelt propagiert werden. Die folgenden Lederpflegemittel sind Gegenstand der Arbeit:

Tabelle 1: Rezeptempfehlung von LARSEN²⁷

Menge	Komponente	Aggregatzustand/Fettgehalt
40 g	Wasserfreies Lanolin	Creme (Feststoff) mit 100% Fettgehalt
60 g	Klauenöl	

²⁶ Blaschke 2007, S. 11-17

²⁷ Freundliche mündliche Mitteilung von René Larsen im November 2007. Auch als Rezept nach Rogers und Beebe bekannt.

Tabelle 2: Holländische Fettemulsion²⁸

Menge	Komponente	Aggregatzustand/Fettgehalt
55 g	Geruchloses Petroleum	Emulsion (Flüssigkeit) mit 10% Fettgehalt
30 g	Destilliertes Wasser	
5 g	Neutrale anionische Seife	
4 g	Lanolin	
6 g	Klauenöl	

Tabelle 3: Lederdressing nach FUCHS²⁹

Menge	Komponente	Aggregatzustand/Fettgehalt
94 g	Hexan	Dressing (Flüssigkeit) mit 6% Fettgehalt
2 g	Paraffin	
4 g	Wasserfreies Lanolin	

Tabelle 4: Cire 213³⁰ („cire“ franz. = Wachs)

Menge	Komponente	Aggregatzustand/ Fettgehalt
45,3 %	Wasser	Creme (Feststoff) mit 28% Fettgehalt
18 %	Klauenöl	
7 %	Terpentin	
7 %	Aromatenfreies Petroleum	
5 %	Bienenwachs	
5 %	Vaseline	
5,1%	Anionischer Emulgator Lutensol AT 25	
3,6 %	Sorbitan Mono Stearate ³¹	
2 %	Fungizid (Phenylphenol)	
1 %	Silikonöl (grade 350)	

²⁸ Koninklijke Bibliotheek 2008

²⁹ Fuchs 2005, S. 267

³⁰ Freundliche schriftliche Mitteilung von Jean-Marc Chalon, Bibliothèque nationale de France, vom 25.03.2008 (Bibliothèque Nationale de France 2003).

³¹ Ester von Sorbitan und Stearinsäure, wird in der Lebensmittelindustrie als Emulgator eingesetzt (Wikipedia 2008).

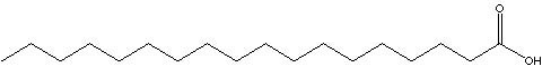
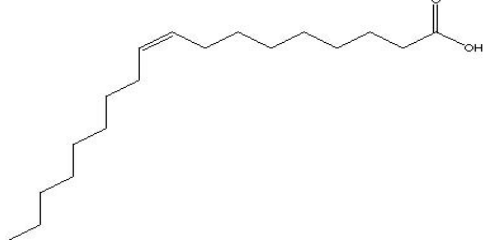
Alle aufgeführten Lederpflegemittelrezepte beinhalten Fette und/oder Wachse im weitesten Sinne. Die hier relevanten Fette sind „Triglyceride“, was bedeutet, dass Glycerin mit drei Fettsäuren verestert ist, die ungesättigt oder gesättigt sein können³². Dabei ist die Iodzahl eine wichtige Kennzahl für die ungesättigten Anteile eines Fettes. Sie gibt an „[...], wie viel Gramm Iod von 100g Fett chemisch gebunden werden können, und ist damit ein Mass für den ungesättigten Charakter der am Fettaufbau beteiligten Carbonsäuren.“³³. Fette mit stark ungesättigtem Charakter, wie beispielsweise Tranöl, haben eine sehr hohe Iodzahl mit 146³⁴.

Wachse werden in der Lederkonservierung ebenfalls eingesetzt. Wachs ist „ein Material, das langkettige Kohlenwasserstoffe, Säuren, Alkohole oder Ester, oder Mischungen dieser Komponenten enthält“³⁵. Eine wichtige Kennzahl ist der Schmelzpunkt des Wachses. Grundsätzlich gilt: Je länger die Kohlenwasserstoffkette, desto höher der Schmelzpunkt.

Klauenöl

Klauenöl, eine gelbliche Flüssigkeit, wird aus den Fussknochen von Rindern extrahiert. Es gehört zu den Knochenölen³⁶.

*Tabelle 5: Zusammensetzung von Klauenöl*³⁷

Fettsäuren	Anteil in %	Chemische Struktur
Palmitinsäure (C 16)	18	
Stearinsäure (C 18)	3	
Ölsäure (C18-1)	79	

³² Arni 2003, S. 62-63

³³ Glöckner 1992, S. 151

³⁴ Landmann 1991, S. 30

³⁵ Mills, White 1994, S. 49

³⁶ Gnam 1943, S. 62

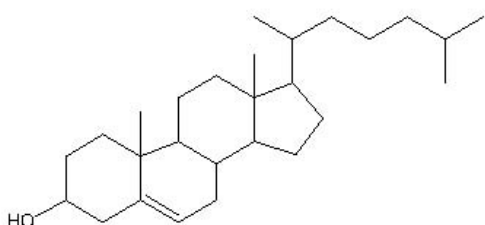
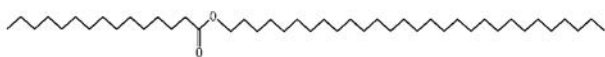
³⁷ Landmann 1991, S. 30

Weil es bei niedrigen Temperaturen nicht erstarrt³⁸, wird es bereits bei der Lederherstellung als Fettungsmittel verwendet. Klauenöl ist ein Triglycerid, das mit den Carbonsäuren Palmitin-, Stearin- und Ölsäure verestert ist (→Tab.5). Teilweise wird auch 3% Linolsäure als Bestandteil angegeben³⁹. Das Öl hat mit einer Iodzahl von 70 einen mittleren ungesättigten Charakter⁴⁰, für den vor allem der grosse Anteil der einfach ungesättigten Ölsäure verantwortlich ist.

Lanolin (Wollfett)

Wollfett wird in den Talgdrüsen von Schafen produziert und aus Schafswolle gewonnen. Die Substanz ist hellgelb und salbenartig⁴¹. Durch seine besondere Eigenschaft, Wasser aufnehmen zu können, kann es eine natürliche Öl-Wasser-Emulsion bilden. Der Schmelzpunkt von Lanolin liegt bei 36°C bis 43°C und die Iodzahl bei 15-30⁴². Seine chemische Zusammensetzung ist komplex (→Tab.6).

Tabelle 6: Zusammensetzung von Lanolin⁴³

Bestandteile des Rohwollfettes	Menge in %	Chemische Struktur
Wasser	1 bis 5%	H ₂ O
Freie Fettsäuren (langkettig, zum Beispiel Stearinsäure)	1 bis 8%	
Freie Fettalkohole (zum Beispiel Cholesterin)	6 bis 12%	
Wachsester (zum Beispiel Fettalkohol + Fettsäure)	75 bis 90%	
Weiterhin in vernachlässigbar geringer Menge enthalten: Salze, Waschmittel- und Pestizidrückstände und Polyaromatische Kohlenwasserstoffe		

³⁸ Gnamm 1943, S. 64

³⁹ Kadmer 1949, S. 24, Zahlentafel 6

⁴⁰ Landmann 1991, S. 30

⁴¹ Gnamm 1943, S. 209

⁴² Gnamm 1943, S. 209

⁴³ Deutsche Lanolingesellschaft 2008 und Mills, White 1994, S. 51

Bei neugeborenen Schafen besteht Lanolin vor allem aus Wachsestern, die erst durch Atmosphäre und Witterung degradieren. Durch Umwelteinflüsse zerfällt es in freie Fettalkohole und freie Fettsäuren⁴⁴.

Bienenwachs

Gebleichtes Bienenwachs ist ein weisser, geruchloser Feststoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 63°C bis 65°C und seine Iodzahl bei 7-10⁴⁵. Bienenwachs enthält vor allem Kohlenwasserstoffe, freie Säuren und Ester. Die Ester-Komponenten lassen sich zusätzlich in Mono-, Di- und Tri-Ester unterteilen, sowie Hydroxymono- und Hydroxypoly-Ester⁴⁶ (→Tab.7). Die mengenmässig häufigste Komponente ist das Palmitinsäuremyricylester (→Abb.7).

Tabelle 7: Zusammensetzung von Bienenwachs⁴⁷

Bestandteile des Bienenwachses	Menge in Prozent
Kohlenwasserstoffe	14%
Mono-Ester (Palmitinsäuremyricylester)	35%
Di-Ester	14%
Tri-Ester	3,3%
Hydroxy Mono-Ester	3,6%
Hydroxy Poly-Ester	7,7%
Freie Säuren	12 %
Saure Mono-Ester	0,8%
Unidentifiziert	8,6%

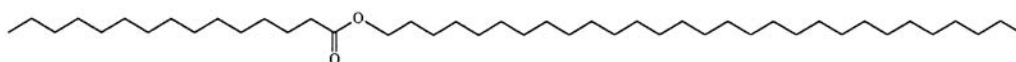


Abbildung 7: Chemische Struktur des Palmitinsäuremyricylesters

⁴⁴ Deutsche Lanolingesellschaft 2008

⁴⁵ Gnamm 1943, S. 206-207

⁴⁶ Mills, White 1994, S. 50-51

⁴⁷ Mills, White 1994, Fig. 4.1

Paraffin

Paraffin gehört zu den mineralischen Wachsen. Der Schmelzpunkt des weissen Feststoffes liegt zwischen 52°C und 57°C. Paraffin wird durch Destillation von Petroleum gewonnen und besteht vor allem aus langkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen⁴⁸. LANDMANN gibt an, dass diese leicht migrieren können⁴⁹. Besonders die höhermolekularen Komponenten des Paraffins neigen dazu, in Form von sehr kleinen Kristallen auszuwandern. Diese sind dann Hauptbestandteil des sogenannten „mikrokristallinen Wachses“⁵⁰.

Vaseline

In älterer Literatur wird Vaseline auch als Weichparaffin bezeichnet⁵¹, was auf Ähnlichkeiten der beiden Stoffe hindeutet. Nach ANDÉS ist Paraffin Bestandteil für nahezu alle Vaseline-Rezepte⁵². Ebenso wie Paraffin lässt sich Vaseline zu den mineralischen Fettungsmitteln zählen. Diese farblose, leicht transparente und salbenartige Masse besteht aus langkettigen Alkanen. Flüssige und feste Komponenten der Alkane sind in Vaseline gemischt⁵³, die sich lediglich durch ihre salbenartige Konsistenz vom festen Paraffin unterscheidet⁵⁴.

Terpentin

Der Begriff „Terpentin“ ist unzureichend differenziert, weil es sich um Terpentinöl oder um Terpentinbalsam handeln kann⁵⁵. „Terpentinöl ist der Sammelname für die flüchtigen Bestandteile der Rohharze der Nadelhölzer (Coniferenharze).“⁵⁶. Es wird durch die Destillation von Terpentinbalsam gewonnen⁵⁷. Terpentinbalsam ist das direkt vom Baum gewonnene Harz, das im Gegensatz zu Terpentinöl nicht nur flüchtige sondern auch 65%-85% feste Harzbestandteile enthält⁵⁸. Terpentin ist kein Fett, sondern eine Mischung aus Mono- und Sesquiterpenen. Terpene sind cyclisch aufgebaut und enthalten zahlreiche konjugierte Doppelbindungen. Sie sind deswegen sehr anfällig für Oxidation⁵⁹.

⁴⁸ Glöckner 1992, S. 23

⁴⁹ Landmann 1991, S. 30-31

⁵⁰ Mills, White 1994, S. 53

⁵¹ Andés 1906, S. 51

⁵² Andés 1906, S. 227 und S. 233

⁵³ Gnam 1943, S. 238

⁵⁴ Pauligk 1973, S. 221

⁵⁵ Mills, White 1994, S. 95

⁵⁶ Nicolaus 2001, S. 343

⁵⁷ Kühn 1988, S. 49

⁵⁸ Kühn 1988, S. 49

⁵⁹ Mills, White 1994, S. 97

2.2.2 Degradation von Fettungs- und Lederpflegemitteln

Ungesättigte Fettsäuren, wie in Klauenöl enthalten, und Terpene, wie in Terpentin enthalten, unterliegen Oxidationsprozessen. Langkettige, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie in Paraffin und Vaseline, sind hingegen reaktionsträge und chemisch stabil. Die komplexe Mischung Bienenwachs wird in der Literatur ebenfalls als inert bezeichnet⁶⁰. Lanolin wird in der Literatur einerseits als chemisch stabil betrachtet⁶¹, andererseits wird auf die Hydrolisierbarkeit der enthaltenen Sterole und Wachsester durch atmosphärische Einflüsse hingewiesen⁶². Im Folgenden wird die Hydrolyse von Fetten und die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren und Terpenen erörtert. Vermutlich sind diese Vorgänge die Hauptursachen für die unzureichende Alterungsbeständigkeit von Lederpflegemitteln.

Hydrolyse

Hydrolyse kann vor allem an den Esterbindungen der Triglyceride stattfinden. „Eine autokatalytische Säurehydrolyse kann aber bei solchen Fetten eintreten, die geringe Mengen Wasser und freie Fettsäuren enthalten, wobei ungünstige (hohe) Temperaturen diesen Prozess noch fördern.“⁶³. Vor allem Pilze, zum Beispiel penicillium und aspergillus, können zum Ranzigwerden von Fetten führen. Dabei werden die Triglyceride hydrolysiert, was ausserdem zu Fettausschlägen führen kann⁶⁴.

Oxidation

In der Literatur wird auf die Autoxidation von ungesättigten Fettsäuren hingewiesen⁶⁵. Die Iodzahl ist an dieser Stelle eine wichtige Kennzahl, weil sie das Oxidationspotential eines bestimmten Fettes angibt. Grundsätzlich gilt: Je höher die Iodzahl eines Fettes, desto grösser ist sein Oxidationspotential (→Kap.2.2.1). Aus der Gemälderestaurierung ist zudem das grosse Oxidationspotential von Terpenen bekannt, was sich zum Beispiel im Vergilben von Harzfirnissen manifestiert⁶⁶. Der Oxidation liegen vor allem radikalische Kettenreaktionen zu Grunde, die besonders

⁶⁰ Mills, White 1994, S. 49

⁶¹ Hollstein 1987, S. 69

⁶² Deutsche Lanolingesellschaft 2008

⁶³ Franzke 1996, S. 83

⁶⁴ Hollstein 1987, S. 183

⁶⁵ Florian 2006, S. 39 und Zhang, Shi B., Shi J. 2007, S. 104

⁶⁶ Kühn 1988, S. 49

an Doppelbindungen stattfinden können⁶⁷. Eine typische Autoxidationsreaktion ungesättigter Verbindungen kann nach folgendem Schema ablaufen:

Tabelle 8: Reaktionsschritte der Autoxidation ungesättigter Verbindungen⁶⁸

Reaktionsschritt	Reaktionsverlauf	Reaktionsbeschreibung
Initiierung	$RH \rightarrow R\cdot$	Homolytische Spaltung
Propagation	$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ $RO_2\cdot + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$	Schnelle Reaktion zu einem Peroxoradikal, dieses abstrahiert Wasserstoff
Termination	$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow RO_2RO_2$ $RO_2\cdot + R\cdot \rightarrow RO_2R$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$	Chemisch stabile, kurzkettige Endprodukte

Bei der Initiierung wird zuerst ein gebundenes H-Atom, meistens nahe einer Doppelbindung, homolytisch abgespalten und so ein neues Radikal gebildet ($\rightarrow$ Tab.8). Der Auslöser der Initiierungsreaktion ist noch nicht hinreichend bekannt. Es wird jedoch vermutet, dass Temperatur, Licht und Metall-Ionen Einfluss auf die Initiierungsreaktion haben⁶⁹. Im Propagationsschritt erfolgt die Weitergabe des Radikals. Das Radikal reagiert zu einem Peroxoradikal, welches ein weiteres Wasserstoffatom abstrahiert. Die Propagation erfolgt so lange, bis keine Edukte mehr, in diesem Fall ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, vorhanden sind. Die gebildeten Radikale ergeben letztendlich bei der Termination kurzkettige, fragmentarische Reaktionsprodukte⁷⁰.

Als konkretes Beispiel soll in diesem Zusammenhang auf die primäre Oxidation von Ölsäure eingegangen werden, die durch die Lebensmittelchemie umfassend untersucht ist ($\rightarrow$ Abb.8). Letztendlich können als Degradationsprodukte von Ölsäure Pelargon- (C9-Monocarbonsäure) und Azelainsäure (C9-Dicarbonsäure) vorliegen. Reaktionsbeschleunigend wirkt dabei die grosse Oberfläche des Fasergefüges Leder, die zahlreiche Angriffsmöglichkeiten für Luftsauerstoff bietet. Zusätzlich wird von Linolsäure eine oxidationsbeschleunigende Wirkung auf Ölsäure vermutet⁷¹.

⁶⁷ Gunstone 2004, S. 151

⁶⁸ Gunstone 2004, Fig. 7.3

⁶⁹ Gunstone 2004, S. 151

⁷⁰ Gunstone 2004, S. 151; Mills, White 1994, S. 36-37; Frankel 1985, S. 198-199

⁷¹ Hollstein 1987, S. 184

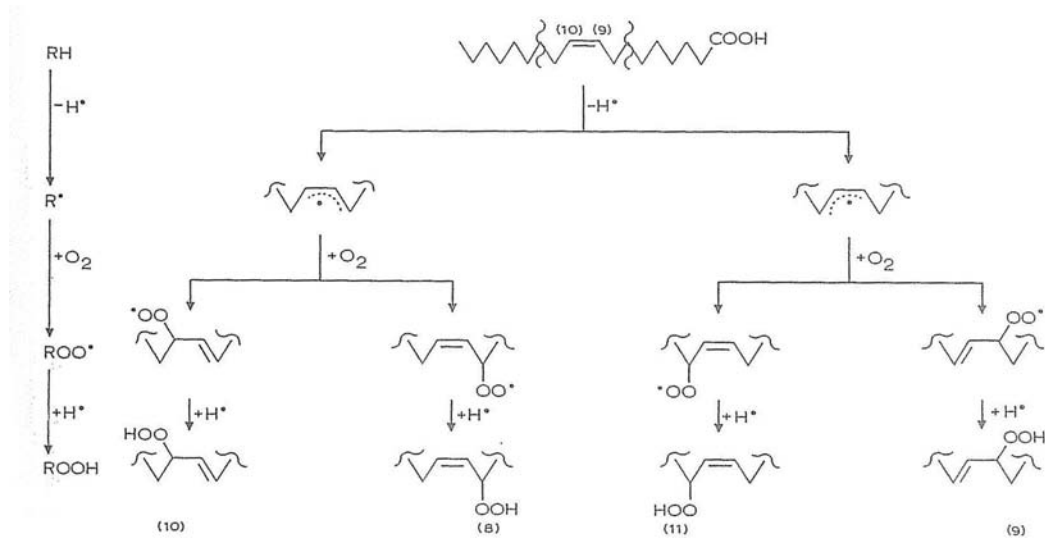


Abbildung 8: Primäre Oxidationsprozesse der Ölsäure⁷²

Abschliessend ist festzustellen, dass besonders ungesättigte Verbindungen, wie zum Beispiel Ölsäure in Klauenöl und Terpentin, durch Oxidation degradieren können, wohingegen Wachse eher als alterungsstabil einzuschätzen sind.

3 Fettungs- und Lederpflegemittel in Leder

An dieser Stelle werden zunächst wichtige Begriffe definiert. Im weiteren Verlauf wird auf die Wirkungsweise von Fetten im Allgemeinen eingegangen (→Kap.3.1), auf das Fetten bei der Lederherstellung (→Kap.3.2) und auf das Nachfetten als Konservierungsmassnahme (→Kap.3.3).

Definitionen

Durch den Prozess der *Fettung* wird das Fettungsmittel in die Ledermatrix eingebracht. Die *Fettung* bzw. *Lederfettung* ist bei HOLLSTEIN folgendermassen definiert: „Fettung ist das Einbringen von fettenden Substanzen in Haut oder überwiegend Leder zum Zweck der Faserisolierung, des Weichmachens und Füllens.“⁷³. In dieser Arbeit wird der Begriff der Fettung nach HOLLSTEINs Definition verwendet. Ist in der Arbeit hingegen von *Nachfettung* bzw. *Lederpflege* die Rede, ist eine konservatorische Behandlung von Leder gemeint, bei der ein Lederpflegemittel nach dem eigentlichen Herstellungsprozess in das Leder eingebracht wird.

⁷² Franzke 1996, S. 85, Fig. 3.38a

⁷³ Hollstein 1987, S. 17

3.1 Allgemeine Aspekte zum Fetten von Leder

Die folgenden Gesichtspunkte sind sowohl für die Fettung im Herstellungsprozess von Leder als auch für die Nachfettung im Rahmen einer Konservierungsbehandlung gültig.

Ungesättigte Verbindungen

Im Allgemeinen gelten Fette als nicht alterungsstabil (→Kap.2.2.2). Auf das Oxidationspotential von Terpentin wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da dieser Aspekt in der Gemälderestaurierung bereits hinreichend belegt wurde⁷⁴.

Bereits in Studien von YUSUPOVA und CALNAN, bei CALNAN mittels Gaschromatographischer Massenspektrometrie (GC-MS)⁷⁵, wurde nachgewiesen, dass Klauenöl nicht alterungsbeständig ist⁷⁶. In CALNANs Studie wurden Leder mit verschiedenen vegetabilen Gerbungen bei unterschiedlichen klimatischen Bedingungen 1, 6, 12, 18 und 24 Monate künstlich gealtert⁷⁷. Das Fettungsmittel Klauenöl wurde manuell auf das neue Leder aufgebracht, wobei CALNAN nicht beschreibt, ob es von der Fleisch- oder Narbenseite aufgetragen wurde. Der Fettgehalt des Leders wurde dabei auf 8% erhöht. Besonders bei den zweijährigen Alterungen mit hoher und wechselnder relativer Feuchte waren Oxidations- und Hydrolyseprozesse feststellbar, die vor allem von der Ölsäure des Klauenöls ausgingen.

Schwefelhaltige Verbindungen

Das Fetten und Nachfetten von vegetabil gegerbten Ledern ist mit sulfatierten⁷⁸, sulfitierten⁷⁹, sulfonierten⁸⁰ oder chlorierten Fettungsmitteln bzw. Lederpflegemitteln als problematisch einzuschätzen. Bei deren industrieller Herstellung wird Schwefel oder Chlor verwendet⁸¹. Diese Komponenten sind auch nach der Herstellung der Fettungsmittel enthalten und können die Degradation von vegetabil gegerbtem Leder katalysieren, indem sie Schwefel- oder Salzsäure bilden⁸². Deswegen sollten

⁷⁴ Literaturempfehlung: Mills, White 1994, Kap. 8

⁷⁵ Calnan 1991, S. 46-47

⁷⁶ Yusupova 1979, S. 96

⁷⁷ Bei 30% RF und 40°C, bei 80% RF und 40°C und bei 30-80% RF und 40°C in wöchentlichen Zyklen.

⁷⁸ Zum Beispiel Türkischrotöl gehört in die Gruppe der sulfatierten Fettungsmittel. Es enthält 4-6% organisch gebundenes SO₃ (Hollstein 1987, S. 77).

⁷⁹ Zum Beispiel sulfitierte Fischöle, die einen noch höheren Schwefelgehalt als Türkischrotöl haben (Hollstein 1987, S. 82-83).

⁸⁰ Zum Beispiel Klauenöl kann so produziert werden. Dieses enthält dann 4% SO₃ (Hollstein 1987, S. 81).

⁸¹ Kuntzel 1943, S. 210-211 und Hollstein 1987, S. 77

⁸² Fuchs 2005, S. 262-263

diese Produkte aus konservatorischer Sicht weder als Fettungs- noch als Lederpflegemittel für vegetabil gegerbtes Leder eingesetzt werden.

Wachse

Zu Wachs als Fettungsmittelkomponente wurden mehrere Analysen im Bereich der Lederkonservierung durchgeführt. Vor allem von BETTY HAINES⁸³ wurde eine Studie veröffentlicht, in der die Autorin auf Folgendes hinweist: „...oils merely lubricate the leather surface and wax coatings tend to crack and craze on repeated flexing.“⁸⁴. Gleichzeitig stellt sie fest, dass alle traditionellen Lederpflegemittel, welche Wachse und Öle enthalten, die Wasserdampfdurchlässigkeit von Leder um circa 10-25% verringern⁸⁵. Auch mikrokristallines Wachs und neutrales Schuhwachs bewirken, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit von Leder um 10-25% vermindert wird⁸⁶. SCHMITZLER weist ebenfalls darauf hin, dass Lederpflegemittel mit Bienenwachsgehalt zu einer wesentlich schlechteren Wasserdampfdurchlässigkeit von Einbandleder führen⁸⁷. In der Studie von HAINES wurde vor dem Wachsauftrag zusätzlich ein traditionelles Lederpflegemittel, eine kommerzielle Version des British Museum Leather Dressing⁸⁸, verwendet. Die Wasserdampfdurchlässigkeit des behandelten Leders sank demzufolge um bis zu 33%. Dazu muss angemerkt werden, dass neue Lederpflegemittel auf gealtertes Leder aufgetragen wurden. Wie sich die Wasserdampfdurchlässigkeit nach einer Alterung des Lederpflegemittels verhalten würde, wurde bei HAINES nicht untersucht. Demnach kann über die Alterungsbeständigkeit der Lederpflegemittel anhand dieser Studie keine Aussage getroffen werden.

Wenn Ledereinbände regelmässig nachgefettet werden, kann davon ausgegangen werden, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit des Leders mit jeder neuen Behandlung sinkt und die Gefahr des Austrocknens von diesen Ledern steigt. Durch

⁸³ Haines 2002

⁸⁴ Haines 2002, S. 3; Übersetzung des Zitats: „...Öle schmieren lediglich die Lederoberfläche, während Wachsbeschichtungen zum Brechen und Rissigwerden auf wiederholtes Biegen hin neigen.“

⁸⁵ Die Analysen wurden an neuem Ziegen- und Kalbsleder durchgeführt, wobei diese nur von der Narbenseite her gefettet wurden. Die Leder wurden nach der Fettung vor den Untersuchungen 7 Tage bei 20°C und 65% RF konditioniert (Resultate aus Haines 2002, Table 4).

⁸⁶ Haines 2002, Table 10

⁸⁷ Das hier verwendete Probenleder ist ein Kalbsleder aus dem 16. Jahrhundert (Resultate aus Schmitzler 1998, S. 43)

⁸⁸ British Museum Leather Dressing wird seit den 30er Jahren verwendet. Zusammensetzung: 33,5% Wasserfreies Lanolin, 5% Zedernholzöl, 2,5% Bienenwachs und 59% Testbenzin oder Hexan (Waterer 1972, S. 43)

die hydrophobierende Wirkung, besonders von Wachsbestandteilen in Lederpflegemitteln, ist kein Feuchteaustausch mit der Umgebung möglich⁸⁹.

Gerbende Wirkung von Fetten

An dieser Stelle ist auf eine gerbende Wirkung von Fetten hinzuweisen⁹⁰. Besonders Trane mit vielen ungesättigten Fettsäuren, das heisst einer hohen Iodzahl, werden für Fettgerbungen verwendet⁹¹. Die chemischen Reaktionen während einer Fettgerbung sind bis heute nur unzureichend geklärt⁹². Dennoch formulierte SHARPHOUSE dazu die nachstehenden Hypothesen⁹³:

1. Die Ungesättigtheit eines Öles nimmt mit dem Voranschreiten des Gerbprozesses ab
2. Peroxide werden gebildet
3. OH-Gruppen sind anwesend
4. Acrolein wird gebildet

Folgende Annahmen können aus den Hypothesen von SHARPHOUSE abgeleitet werden: Die auftretende chemische Reaktion ist teilweise der Autoxidation von Ölen und der Aldehydgerbung sehr ähnlich⁹⁴. Aufgrund des unzureichenden Forschungsstandes ist nicht zu sagen, wie sich die Reaktionen genau unterscheiden. Grundsätzlich stellt sich die Frage, ob durch häufiges Nachfetten von vegetabil gegerbten Ledern auch deren Gerbung verändert werden könnte. Eventuell könnte es zu einer Art „vegetabiler - sämischer Mischgerbung“ kommen, die nicht mehr der ursprünglichen vegetabilen Gerbung eines Leders entspricht.

Molekülgrössen von Fettungskomponenten

Bei Wachsestern, die in Lanolin enthalten sind, handelt es sich um eher grosse Moleküle (→Kap.2.2.1). Anzunehmen ist, dass diese nach dem Auftrag eher auf der Narbenschicht des Leders aufliegen, weil sie wegen ihrer Molekülgrösse nicht so tief in die Ledermatrix penetrieren können. Dort könnten sie durch ihre hydrophobierenden Eigenschaften eine Barriere, zum Beispiel gegen Schadgase, bilden. Die kleineren Moleküle hingegen, wie freie Fettsäuren und flüchtige Komponenten,

⁸⁹ Schmitzler 1998, S. 43

⁹⁰ Stather 1948, S. 440

⁹¹ Stather 1948, S. 395-396

⁹² Covington 2006, S. 30

⁹³ Sharphouse 1985, S. 30 und S. 33-34

⁹⁴ Sharphouse 1985, S. 30

könnten tiefer in die Ledermatrix penetrieren⁹⁵. Sie sind jedoch so mobil, dass Fettausblühungen auf der Lederoberfläche auftreten können⁹⁶. Es kommt zu einer ungewollten, ungleichen Verteilung der Lederpflegemittelkomponenten im Materialgefüge.

Aggregatzustände von Fettungs- und Lederpflegemitteln

Der Aggregatzustand eines Lederpflegemittels ist für die Penetration in die Ledermatrix entscheidend. Eine Flüssigkeit penetriert besser in die Ledermatrix als ein Feststoff. So wird bei Lederpflegemitteln zwischen drei Typen unterschieden: bei Cremes, salbenartigen Feststoffen, liegt der Fettgehalt bei 100%, bei Emulsionen bzw. Lickern, Flüssigkeiten, bei circa 18% und bei Dressings bzw. Lösungen, Flüssigkeiten, bei circa 6%⁹⁷. Emulsionen bzw. Licker enthalten zudem einen Wasseranteil. Fraglich ist, inwiefern der Wasseranteil bei einer Nachfettung bereits stark degradiertes Leder zusätzlich schädigen kann. Durch den Wasseranteil kann es bei einem Auftrag zu einem zusätzlichen Einbringen von H^+ -Ionen kommen, die mit dem im Leder enthaltenen SO_3 zu Schwefelsäure reagieren können. Demnach würde beim Auftrag des Lederpflegemittels weitere Säure frei, welche die Degradation von Leder beschleunigt.

Weiterhin wird vermutet, dass Lösemittel mit einem vergleichsweise niedrigen Siedepunkt, wie zum Beispiel in Lederdressings enthalten, den einzubringenden Fettstoff aufgrund ihrer schnellen Verdunstung nach dem Auftrag wieder an die Lederoberfläche transportieren. Demzufolge kann keine gleichmässige Fettung der gesamten Ledermatrix erreicht werden.

3.2 Fetten bei der Lederherstellung

Bei der Lederherstellung wird das Fettungsmittel dem späteren Verwendungszweck des Leders entsprechend ausgewählt⁹⁸. Auch die Menge des eingebrachten Fettungsmittels richtet sich nach dem Verwendungszweck⁹⁹. Durch das Fetten sollen bestimmte Eigenschaften des Leders erzielt werden, wie zum Beispiel Flexibilität, Hydrophobierung und Erhöhung der Zug- und Dehnfestigkeit¹⁰⁰.

⁹⁵ Freundliche mündliche Mitteilung von Dipl. Rest. Stefan Zumbühl vom 21.2.2008.

⁹⁶ McLean 1996, S. 1

⁹⁷ Bansa 1981, S. 112

⁹⁸ Gnamm 1943, S. 353

⁹⁹ Stather 1948, S. 466

¹⁰⁰ Gnamm 1943, S. 354

Fetten in feuchtem Zustand

Im Allgemeinen wird die Fettung an feuchtem Leder vorgenommen. Das Fasergefüge ist in noch feuchtem Zustand lockerer, die Lederfasern haben einen grösseren Abstand zueinander und somit kann ein Fettungsmittel besser penetrieren. Zudem erfolgt die Verteilung von Fettungsmitteln im feuchten Leder viel langsamer und gleichmässiger als in trockenem Leder¹⁰¹. LOEWE vertritt die Ansicht, dass Fette nur von feuchtem Leder gebunden werden können. Wasser sei die Voraussetzung dafür, dass Fett im Leder dauerhaft gebunden werden könne¹⁰². HOLLSTEIN geht mit dieser Ansicht konform, erläutert aber die Vorgänge an den Fasern beim Fetten noch genauer¹⁰³: Im nassen Zustand seien die Lederfasern von Wasser umhüllt, das eine hohe Oberflächenspannung von 73 mN/m bei 20°C aufweise. Fettungsmittel hätten eine weitaus geringere Oberflächenspannung von 40-45 mN/m bei 20°C. Diese könnten die Lederfasern in dünnen Filmen dichter umhüllen als Wasser und verdrängen es demzufolge aus der Ledermatrix. Wird diese Überlegung auf das Nachfetten von Leder als konservatorische Behandlung übertragen, wird deutlich, dass neu aufgetragenes Lederpflegemittel früher eingebrachte Fettungsmittel aufgrund der ähnlichen Oberflächenspannung nicht verdrängen kann.

Ausserdem kommt es im neuen, trockenen Leder zu einer ungleichmässigen Fettverteilung, die für gealtertes, trockenes Leder ebenso anzunehmen ist. Zusätzlich können Lederpflegemittel nur schwer in ein trockenes, enges Fasergefüge eindringen. Weiterhin wird vermutet, dass diese zusätzliche Fettmenge vorliegendes Wasser im Leder verdrängt und das Leder so dehydriert. Dieses Phänomen wurde beim Überfetten von Ledern mehrfach beobachtet¹⁰⁴.

Fettungsarten

Bei der Herstellung von Leder können verschiedene Fettungsmethoden unterschieden werden: das Abölen, das Kaltfetten auf der Tafel, das Warmfetten im Fass, das Einbrennen und das Fettlickern¹⁰⁵ (→Tab.9). Alle Fettungsarten haben gemeinsam, dass bei der Fettung auf das Leder auch mechanisch eingewirkt wird¹⁰⁶. Dabei werden verschiedene Fettgehalte im Leder erreicht.

¹⁰¹ Stather 1948, S. 466 und Gnam 1943, S. 358-359

¹⁰² Loewe 1959, S. 202

¹⁰³ Hollstein 1987, S. 138

¹⁰⁴ Bürger 1991, S. 87

¹⁰⁵ Stather 1948, S. 466-474 und Gnam 1943, S. 359-371

¹⁰⁶ Schöpel 1957, S. 83-85

Tabelle 9: Verschiedene Fettungsmethoden, ihr Fettgehalt und Vorgehen¹⁰⁷

Methode	Fettgehalt	Vorgehen	Kommentar
Abölen	2 %	Fetten des feuchten Leders von der Narbenseite, zum Beispiel mit Rinderklauenöl	Gerbstoffe diffundieren während der Trocknung nicht hinaus, keine eigentliche Fettung
Tafelschmiere	3-12 %	Fetten des feuchten Leders von der Fleischseite, anschliessend Trocknen in Wärmekammer	Manueller Auftrag mit Bürste oder Lappen, Fett sollte über die ganze Haut gleich verteilt sein
Fassschmiere	10-25 %	Einbringen des Fettgemisches ins wasserarme Leder im warmem Fass	Riemen- ¹⁰⁸ und Waterproofleder ¹⁰⁹ werden im Fass geschmiert
Einbrennen	35-50 %	Trockenes Leder in 80°C heisses Fett tauchen	Für Treibriemen- und Chromsohlleder, hohe Temperatur führt zu Festigkeitsverlust des Leders
Lickern	5-6 %	Fetten mit Emulsion im rotierenden Fass	Gewicht des Leders wird durch Lickern, im Gegensatz zu anderen Methoden, kaum erhöht

Werden diese Methoden in Hinsicht auf eine konservatorische Behandlung von Leder betrachtet, wird deutlich, dass eigentlich nur das Abölen dem Vorgang des Nachfettens von Bucheinbandleder auf der Narbenschicht entspricht. Alle anderen Fettungsmethoden werden im Fass oder von der Fleischseite her unter starker mechanischer Einwirkung durchgeführt und sind damit für konservatorische Behandlungen von Einbandleder ausgeschlossen. Auf Einbandletern ist der Fettauftrag nur von der Narbenseite her möglich. Das Abölen, das von der Narbenseite her vorgenommen wird, erzielt jedoch keine richtige Fettung, sondern verhindert lediglich das Hinausdiffundieren von Gerbstoffen während der Trocknung. JABLONSKI beschreibt, dass zum Beispiel bei der Sämis-Gerbung die Narbenschicht des Leders vollkommen entfernt wird, weil sie ein ungleiches Eindringen des Fettungsmittels ermöglicht¹¹⁰. Es ist demnach fraglich, ob durch einen Fettauftrag auf die Narbenschicht eines trockenen Einbandes überhaupt die durch das Fett angestrebte Wirkung erzielt werden kann.

¹⁰⁷ Hegenauer 2001, S. 79

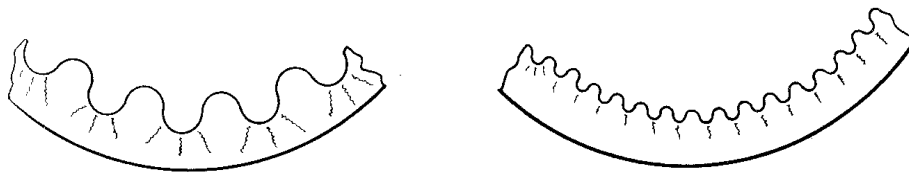
¹⁰⁸ Riemenleder hat eine hohe Zugfestigkeit, geringe Dehnung und ist feuchte- und hitzebeständig. Es wird aus Rinderhaut mit verschiedenen Gerbungen für technische Zwecke hergestellt. (Stather 1948, S. 594)

¹⁰⁹ Waterproofleder ist ein chromgares Rindoberleder. Es ist wasserdicht und wird vor allem für Gebrauchsschuhwerk verwendet. (Stather 1948, S. 586)

¹¹⁰ Jablonski 1936, S. 47

Fettverteilung in der Ledermatrix

Grundsätzlich ist anzumerken, dass die Fettverteilung im Leder nach dem eigentlichen Fettungsprozess nicht abgeschlossen ist. Es muss sich erst nach und nach ein Gleichgewicht in der Ledermatrix einstellen¹¹¹. GNAMM erwähnt, dass sich vor allem horizontal in der Haut keine Gesetzmässigkeit für die Fettverteilung aufstellen lässt. In mehreren Studien wurde horizontal eine äusserst ungleichmässige Fettverteilung nachgewiesen¹¹². THORSTENSEN betrachtet die Fettverteilung vertikal. Er beschreibt, dass sich nach dem Fettlickern die grössten Fettanteile in der Narbenschicht und in der Oberfläche der Fleischseite befänden. In der Mittelschicht hingegen sei weniger Fett zu finden¹¹³. GNAMM geht mit dieser Ansicht auch für Schmierfettungsverfahren konform¹¹⁴. THORSTENSEN begründet diese Fettverteilung mit der starken mechanischen Beanspruchung, die bei Bewegung auf Narben- und Fleischseite wirkt. Demnach ist von Narben- und Fleischseite erheblich mehr Flexibilität erforderlich, als von der Mittelschicht. Folglich benötigen diese Schichten mehr Fettung als die Mittelschicht.



*Abbildung 9: Flexibilität von verschiedenen Narbenschichten;
Links: Durch unsachgemässe Fettung kommt es zu grossen Brüchen in der Narbenschicht;
Rechts: Durch gleichmässige Fettung ist die Narbenschicht ausreichend flexibilisiert¹¹⁵*

THORSTENSEN vermutet ausserdem, dass sich im Falle einer unsachgemässen Fettung grosse Fettanteile auf der Oberfläche der Narbenschicht ablagern. Er nimmt weiterhin an, dass sich eher geringe Fettanteile unter der Narbenschicht ablagern. Das sei vor allem in der Dichtigkeit der Oberfläche begründet. Letztendlich führe dies zu einem Brechen der Narbenschicht bei Bewegung¹¹⁶ (→Abb.9).

Wird die Fettverteilung in konservatorischer Hinsicht betrachtet, ist fraglich, inwiefern sich bei einer Nachfettungsbehandlung ein Fettgleichgewicht einstellen kann.

¹¹¹ Gnamm 1943, S. 402

¹¹² Gnamm 1943, S. 407-411

¹¹³ Thorstensen 1993, S. 203

¹¹⁴ Gnamm 1943, S. 405-407

¹¹⁵ Thorstensen 1993, Kapitel 12, Figure 1

¹¹⁶ Thorstensen 1993, S. 203

Ein wichtiger Faktor ist dabei, dass diese Behandlung bei Bucheinbänden meist nur von der Narbenseite her möglich ist. Es ist zu vermuten, dass sich aus diesem Grund eher eine unsachgemässe Nachfettung erreichen lässt, die eine Art „Beschichtung“ auf der Narbenschicht des Leders bildet.

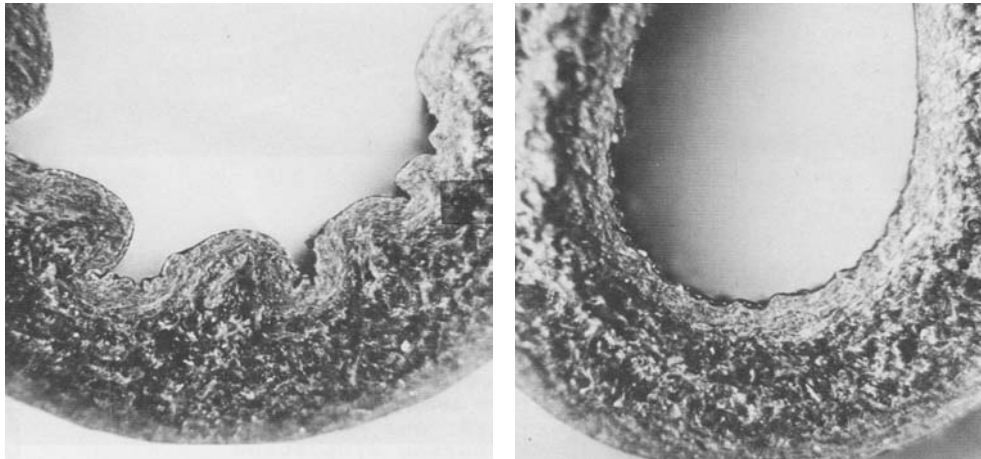


Abbildung 10: Flexibilität von Narbenschichten; Links: Beschichtete Narbenseite, die sich versteift zeigt und sich stark in Falten wirft; Rechts: Unbeschichtete Narbenschicht, die sich deutlich flexibler zeigt¹¹⁷

Durch diese Beschichtung können erhebliche Schäden auftreten (→Abb.10), wie zum Beispiel Brechen der Narbenschicht oder Abspalten der Narbenschicht vom restlichen Materialgefüge, insbesondere in stark mechanisch beanspruchten Bereichen wie Buchgelenken oder Buchrücken.

Einlagern der Fettstoffe im Leder

Fettstoffe werden in das Fasergefüge des Leders eingelagert. Wie dies genau geschieht ist bis heute auch in der Lederindustrie unzureichend geklärt. Dennoch gibt es dazu verschiedene Theorien: GNAMM spricht von einer „rein mechanischen Fettaufnahme“¹¹⁸. Dabei würden an die Kollagenfasern selbst keine Fettstoffe anbinden, vielmehr würden die Faserzwischenräume durch ein Fettungsmittel ausgefüllt. Weiterhin wird vermutet, dass das Fettungsmittel dennoch auf irgendeine Art an die Lederfasern gebunden wird, denn es ist nach der Fettung nicht mehr vollständig extrahierbar. Zusätzlich wird besonders die Schmierwirkung der Fettungsmittel als wichtig erachtet. Die Fettung führe dazu, dass die einzelnen Lederfaserbündel eine geringere Reibung aufeinander ausüben können. Durch die Fettung

¹¹⁷ Leather Conservation Centre 1981, Fig. 73 und Fig. 74

¹¹⁸ Gnamm 1943, S. 353

würden die Fasern leichter aneinander vorbeigleiten. Gleichzeitig würde das Leder flexibler und seine Hydrophilität verringert¹¹⁹. STATHER vertritt nahezu die gleichen Ansichten wie GNAMM. Er vermutet aber, dass Fette nicht wieder vollständig aus Leder extrahierbar sind, weil sie eine teilgerbende Wirkung hätten und dabei an Kollagenfasern anbinden würden¹²⁰. LOEWE behauptet, dass natürliche Fette auf Esterbasis von ihren Sauerstoffatomen zu den Peptidgruppen der Kollagenhelices Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Voraussetzung dafür sei aber das Zugegensein von Wasser während des Fettungsprozesses. Mineralöle könnten aufgrund ihrer chemischen Struktur keine chemischen Bindungen mit Kollagen eingehen. GUTTERRES SOARES hingegen nimmt an, dass die hydrophoben Reste der Fettungsmittel oder die Fettungsmittel selbst, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, mit den unpolaren Teilen des Kollagens durch van der Waals Kräfte wechselwirken. Zusätzlich sollen sich in den 60-70nm Abständen der einzelnen Fibrillen zueinander Fettstoffe ablagern, die vor allem die Fibrillenoberflächen umhüllen¹²¹. Dagegen meint LOEWE, dass sich Mineralöle in natürlichen Ölen lösen und sie deswegen indirekt im Leder gebunden werden¹²². HOLLSTEIN sieht die Fettung als Vorgang im interfibrillären Raum, die drei Resultate haben sollte: „permanente Faserisolierung, Ausbildung eines Schmierfilms zur Verringerung der dreidimensionalen Reibung und möglichst weitgehende Fixierung dieses Films am Strukturelement.“¹²³.

Mechanisches Einwirken nach der Fettung

Bei der Lederherstellung wird das gefettete Leder nach dem eigentlichen Fettungsprozess, der ebenfalls unter mechanischer Einwirkung geschieht, nochmals stark mechanisch behandelt¹²⁴. Diese Behandlung wird Millen oder auch Stollen genannt. Sie dient vor allem der Faserbündeltrennung des Leders und dem Einarbeiten der Fette in die Faserbündel¹²⁵. Durch den Fettungsprozess sind die Faserbündelzwischenräume mit Fettungsmittel gefüllt und ergeben so ein Materialgefüge, das durch mechanische Einwirkung wieder gelockert werden muss, so dass die Faserbündel letztendlich wieder im lockeren Verbund vorliegen.

¹¹⁹ Gnamm 1943, S. 354

¹²⁰ Stather 1948, S. 440

¹²¹ Gutterres Soares 2001, S. 103-104

¹²² Loewe 1959, S. 203

¹²³ Hollstein 1987, S.138

¹²⁴ Freundliche mündliche Mitteilung von Dr. Michael Meyer vom 6.6.2008.

¹²⁵ Liu et al. 2007, S. 191

In der Regel wird bei der Lederherstellung grundsätzlich das noch feuchte Leder gefettet. Die Fettung dient vor allem der Schmierwirkung zwischen den einzelnen Fasern und einer Hydrophobierung des Leders. Die Verteilung des Fettes erfolgt horizontal eher ungleichmässig¹²⁶. Vertikal betrachtet wurden in der Mittelschicht weniger Fettanteile nachgewiesen, als in Narbenschicht und Fleischseite¹²⁷. Zusätzlich spielt in der Lederherstellung die mechanische Einwirkung während und nach dem Fettungsprozess eine sehr wichtige Rolle. Historische, degradierte Leder können aufgrund ihres Zustandes oft nicht mechanisch beansprucht werden. Die chemischen Vorgänge und die Bindung der Fettungsmittel an die Lederfaser sind jedoch auch in der Lederindustrie weitgehend unerforscht und die oben aufgeführten Thesen nicht belegt.

3.3 Nachfetten als Konservierungsmassnahme

Bekannt ist, dass Lederpflegemittel zu Schäden an Ledern führen können, wie beispielsweise zu Farbveränderungen, Klebrigkeit, Abplatzen der Narbenschicht, Austrocknen und vermehrten Staub- und Schmutzablagerungen¹²⁸. Das Schadensausmass wird von Licht, Temperatur und Relativer Luftfeuchte massgeblich beeinflusst. Trotzdem wird die Konservierungsmassnahme des Nachfettens in einigen Restaurierungswerkstätten eingesetzt und auch von mehreren Ausbildungsstätten und Bibliotheken empfohlen.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass das während der Herstellung eingebrachte Fettungsmittel als Originalsubstanz betrachtet werden sollte. Bei der Nachfettung handelt es sich um ein Konservierungsmaterial, das später eingebracht wird. Dieses sollte an höchsten Qualitätsmassstäben, wie für Konservierungsmaterialien üblich, gemessen werden.

Auftragsmenge des Lederpflegemittels

Die Menge des aufgetragenen Lederpflegemittels spielt ebenfalls eine erhebliche Rolle. Es wird empfohlen, Leder nicht zu überfetten. SOEST, STAMBOLOV und HALLEBEEK haben eine Formel entwickelt, welche die einzubringende Fettmenge anhand des Trockengewichts des Leders kalkuliert¹²⁹ (→Tab.10). Diese Formel

¹²⁶ Gnamm 1943, S. 407-411

¹²⁷ Thorstensen 1993, S. 203

¹²⁸ Blaschke 2007, S. 18-21; Dirksen 1997, S. 5-6; Landmann 1991, S. 31-33; McCrady, Raphael 1993, S. 2; Raphael 1993, S. 8

¹²⁹ Soest, Stambolov, Hallebeek 1984, S. 51

setzt voraus, dass der Fettgehalt des Originalleders bekannt ist. Ausserdem müsste gewährleistet sein, dass sich die meist geringe Menge des Lederpflegemittels gleichmässig im Leder verteilt. In der Realität ist das vom Konservator nicht zu bewerkstelligen.

Tabelle 10: Formel zum Errechnen der benötigten Fettmenge eines degradierten Leders nach Trockengewicht desselben¹³⁰

Formel	Formelbestandteile
$\frac{X(5 - Y)}{Z}$	X = Trockengewicht des Leders in g
	5 = Zahl des zu erreichenden Fettgehaltes in Gewichtsprozent, der derzeitige Fettgehalt des Originalleders ist davon abzuziehen
	Y = derzeitiger Fettgehalt des Leders in Gewichtsprozent
	Z = Fettgehalt des Lederpflegemittels in Gewichtsprozent

Es ist anzunehmen, dass die beim Herstellungsprozess eingebrachten Fettungs- und Hydrophobierungsmittel während der Alterung eines Leders nach wie vor im Leder enthalten sind. Wahrscheinlich diffundieren eher kleine Anteile der leicht flüchtigen Komponenten, wie zum Beispiel freie Fettsäuren, aus dem Leder hinaus. Vielmehr wäre vorstellbar, dass zum Beispiel Fette sich während einer Alterung stark chemisch verändern. Aufgrund dieser chemischen Veränderungen könnten Fette schwerer zu extrahieren sein und sind somit nicht mehr quantifizierbar. Weil mit einem bestimmten Lösemittel weniger Fettungsmittel aus gealtertem Leder extrahierbar ist, kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie viel Fettungsmittel im Leder tatsächlich noch vorliegt. Demnach ist der exakte Fettgehalt eines Leders nur schwer festzustellen. Daraus folgend ist eine mengenmässig korrekte Nachfettung anhand der genannten Formel nahezu unmöglich.

Barrierewirkung gegen Schadgase

Vor allem gegen Schadgase wird Lederpflegemitteln eine Barrierewirkung zugesprochen. Diese wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes auch belegt¹³¹. In diesem Projekt wurde an künstlich gealterten Proben¹³² mit verschiedenen Lederpflegemitteln¹³³ ebenfalls belegt, dass Lederpflegemittel nahezu keinen Schutz ge-

¹³⁰ Soest, Stambolov, Hallebeek 1984, S. 51

¹³¹ Larsen 1996a, S. 175

¹³² Neues Kalbsleder, Mimosa gegerbt, Alterung: 2 Wochen Voralterung (1.Tag 150°C, restliche Zeit 120°C), Nachfettung, 4 Wochen Alterung (50ppm SO₂, 20ppm NO₂ bei 40°C und 35% RF) (Chahine, Rottier 1996a, S. 33)

¹³³ Folgende Lederpflegemittel wurden getestet: Cire 213, Emulsion vom Deutschen Ledermuseum, Holländi-

gen den Zerfall von Leder bieten¹³⁴. Bei natürlich gealterten Lederproben mit gealtertem Lederpflegemittel¹³⁵ zeige sich die Aminosäure Prolin empfindlicher gegen Oxidation¹³⁶. Gleichzeitig konnte aber festgestellt werden, dass die Flexibilität und Reissfestigkeit von nachgefettetem Leder¹³⁷ erheblich besser ist als die von unbehandeltem Leder¹³⁸. Die Schrumpfungstemperatur der behandelten Leder, gemessen mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie der Ts - Micro Hot Table Methode (Ts-MHT)¹³⁹, sank durch die Nachfettung der Proben nicht¹⁴⁰. LARSEN vertritt generell die Ansicht, dass alle in der Studie verwendeten Lederpflegemittel (→vgl. Fussnote 133) Leder nicht schaden, etwas Schutz gegen Schadgase bieten und die mechanischen Eigenschaften verbessern¹⁴¹.

Kritisch anzumerken ist, dass die Lederpflegemittel für diese Studie von der Fleischseite her bis zur Sättigung aufgetragen wurden. Diese Verfahrensweise entspricht für Bucheinbände nicht der Realität. Bucheinbandleder können meist nur von der Narbenseite her gefettet werden. Wird davon ausgegangen, dass Leder-einbände in Bibliotheken unter einwandfreien konservatorischen Bedingungen aufbewahrt werden, die eine sehr niedrige Schadgaskonzentration beinhalten¹⁴², stellt sich die Frage, ob eine Nachfettung zum Schutz gegen Schadgase überhaupt notwendig ist. Zudem wurde im ENVIRONMENT Leather Project die Schadgaskonzentration während der künstlichen Alterung sehr hoch gewählt (→vgl. Fussnote 137 und 142), so dass es fraglich ist, inwiefern diese Resultate auf die restauratorische Praxis übertragbar sind. Genauso ist abzuwägen, ob das jeweilige Objekt häufig benutzt wird und somit starker mechanischer Beanspruchung unterliegt, dass eine Nachfettung notwendig wäre. Es ist davon auszugehen, dass das Risiko grösser ist, durch Lederpflegemittel Schäden zu verursachen, wie Farbveränderungen, Ausblühungen und Oxidation, als einen positiven Effekt zu erzielen. Es bleibt

sches Lederdressing, British Museum Leather Dressing einmal mit und einmal ohne Wachs (Larsen et al. 1996c, S. 15 und Larsen et al. 1996b, S. 62-64). Der Auftrag erfolgte mit dem Pinsel von der Fleischseite des Leders bis zur vollen Sättigung (Larsen et al. 1996c, S. 13).

¹³⁴ Larsen et al. 1996b, S. 51

¹³⁵ Natürlich gealterte, sumachgegerbte Leder aus der British Library (1932 mit British Museum Leather Dressing und „Curator“ Lederpflegemittel behandelt) vom STEP Leather Project und ab 1985 natürlich gealterte Leder der Nationalbibliothek Frankreichs (1985 mit Cire Produkten nachgefettet)

¹³⁶ Larsen et al. 1996b, S. 51

¹³⁷ Neues Kalbsleder mit Mimosa gegerbt, Alterung: Nachfettung, 4 Wochen Alterung (50ppm SO₂, 20ppm NO₂ bei 40°C und 35% RF) (Chahine, Rottier 1996a, S. 33)

¹³⁸ Calnan, Chahine 1996, S. 124-125

¹³⁹ Blaschke 2006, S. 3-14

¹⁴⁰ Chahine, Rottier 1996b, S. 137

¹⁴¹ Larsen 1996a, S. 175

¹⁴² Klimarichtwerte für Depoträume: 16-18°C, 45-60% RF (Schwankungen der RF ± 2%/h und ± 3%/Tag), möglichst lichtarm, staubarm und nicht mehr als 0,004ppm SO₂, 0,0055ppm NO₂ und 0,001ppm O₃ (Giovannini 2004, S. 303, 327, 335 und 340)

fraglich, inwiefern die Resultate der Studie auf die Praxis der Lederkonservierung übertragbar sind.

Reversibilität

Lederpflegemittel ist im Falle von Bucheinbänden nicht vollständig aus dem Einbandmaterial zu entfernen. Auch bei Anwendung von verschiedenen Lösemitteln ist die Massnahme des Nachfettens nicht vollständig rückzuführen¹⁴³. Zudem kann nicht sichergestellt werden, dass zusätzlich Fettungsmittel von der Originalfettung entfernt werden. Daher ist das Nachfetten von Ledereinbänden als eine irreversible Konservierungsbehandlung zu betrachten.

Resümee

Dass die zur Nachfettung verwendeten Komponenten von Lederpflegemittelrezepten, wie zum Beispiel Klauenöl und Terpentin, teilweise nicht alterungsbeständig sind, wurde bereits in Kapitel 2.2 erörtert. Ebenfalls wurde in Kapitel 3.1 auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von Leder eingegangen, die durch Wachse erheblich verringert wird, was zum Austrocknen des Leders führen kann. Gleichzeitig ist die Wirksamkeit einer Nachfettungsmassnahme von der Verteilung der Bestandteile im Ledergefüge, von der zugefügten Fettmenge und vom Aggregatzustand des Lederpflegemittels abhängig. Zudem weisen zahlreiche Publikationen darauf hin, dass Farbveränderungen, Klebrigkeit der Lederoberfläche, vermehrte Staubansammlungen, Ausblühungen, Abplatzen der Narbenschicht und Irreversibilität des Nachfettens auftreten können¹⁴⁴. Aus restaurierungsethischer Sicht ist es bedenklich, dass immer noch Konservierungsmaterialien eingesetzt werden, die der Originalsubstanz schaden können und die nicht reversibel sind, obwohl diese Anforderungen beispielsweise in den E.C.C.O. PROFESSIONAL GUIDELINES II – CODE OF ETHICS klar formuliert sind¹⁴⁵.

¹⁴³ Im Rahmen einer Semesterarbeit mit dem Titel „Ein Schadensbild an Ledereinbänden durch Lederpflegemittel? – Überlegungen zur Entfernung einer Oberflächenbehandlung“ von Kristina Blaschke, WS 2006/2007, an der Hochschule der Künste in Bern wurde die Entfernbarekeit des vermutlich angewendeten British Museum Leather Dressings untersucht. Auch mit verschiedenen Lösemitteln und Lösemittelmischungen liess sich das Pflegemittel nicht vollständig entfernen und es kam teilweise sogar zu Ausblühungen auf dem Leder während der Entfettung.

¹⁴⁴ Blaschke 2007, S. 18-21; Dirksen 1997, S. 5-6; Landmann 1991, S. 31-33; McCrady, Raphael 1993, S. 2; Raphael 1993, S.8

¹⁴⁵ E.C.C.O. 2003, Artikel 9

PRAKTISCHER TEIL

4 Probenmaterial

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden folgende Untersuchungsmethoden zur Klärung verschiedenster Fragestellungen angewendet: Mikroskopie, Farbspektrometrie, Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, Schrumpfungstemperaturmessungen mittels Micro-Hot-Table-Methode und Gaschromatographischer Massenspektrometrie. Das Probenmaterial wurde im Hinblick auf die anzuwendenden Untersuchungsmethoden hergestellt. Verschiedene Lederpflegemittel - Creme nach LARSEN, Holländische Emulsion, Dressing nach FUCHS und Cire 213 (→Kap.2.2.1) - wurden auf neues, vegetabil gegerbtes Leder aufgetragen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit wird demnach auf den Bestandteilen von neuen Lederpflegemitteln und natürlich gealterten Lederpflegemittelkomponenten (→Kap.4.2) liegen, die in der Konservierung und Restaurierung bisher unzureichend untersucht wurden.

4.1 Probenleder

Als Probenmaterial wurde ein neues archivbeständiges, vegetabil gegerbtes Ziegen-Restaurierleder ausgewählt¹⁴⁶. Dieses wurde vor der Probenpräparation analysiert. Es wurden pH-Wert, Ammonium- sowie Sulfatgehalt und die Schrumpfungstemperatur des Leders gemessen. Zusätzlich wurden Spotttests zur Gerbstoffanalyse und ein einfacher Lichttest durchgeführt.

4.1.1 Analyse des Probenleders

Der pH-Wert des Probenleders wurde mit einer Elektrode mittels Extrakt-pH-Messung bestimmt¹⁴⁷. Das Leder wurde an einer Flanke der Haut beprobt, die Probe zerkleinert und in demineralisiertes Wasser gegeben. Das Extrakt wurde mindestens 24h stehen gelassen und anschliessend der pH-Wert gemessen. Der pH-Wert des Leders lag bei $4,4 (\pm 0,04)$ ¹⁴⁸. Mit demselben Extrakt wurden sowohl Ammonium- als auch Sulfatgehalt des Leders bestimmt. Der Ammoniumtest ergab bei drei Messungen jeweils 0% Ammoniumgehalt im Leder¹⁴⁹. Der Sulfattest hinge-

¹⁴⁶ Restaurierleder von Firma Franz Hoffmann, Nr. 132 Archiv, nach Herstellerangaben Sumach-Gerbung (hydrolisierbare Gerbung).

¹⁴⁷ Gerät: Mettler Delta 340, Slope bei 89%

¹⁴⁸ Die Standardabweichungen des Mittelwertes sind jeweils in der Klammer angegeben.

¹⁴⁹ Ammoniumtest Firma Merck (Aquaquant 1.14423)

gen ergab bei ebenfalls drei Messungen 1,5% Sulfatgehalt des Probenleders¹⁵⁰. Die Schrumpfungstemperaturmessungen des Probenleders ergaben einen Wert von 70,8°C ($\pm 0,6$)¹⁵¹. Zur Gerbstoffanalyse wurde zunächst ein Eisentest durchgeführt, der zum Nachweis von vegetabilen Gerbstoffen dient¹⁵². Dieser ergab ein positives Resultat. Um herauszufinden, ob es sich um einen kondensierbaren oder hydrolysierbaren vegetabilen Gerbstoff handelt, wurde ein Vanillintest durchgeführt¹⁵³. Der Vanillintest reagierte mehrfach positiv und wies somit kondensierbare Gerbstoffe im Probenleder nach. Dies steht im Gegensatz zu den Angaben, die vom Lederhersteller gemacht wurden¹⁵⁴. Das Produkt wurde als Sumach-gegerbtes, folglich hydrolysierbar gegerbtes Leder, verkauft. Zudem wurde ein einfacher Lichttest durchgeführt. Dazu wurde das Probenleder 24h normalem Tageslicht ausgesetzt. Das Leder zeigte eine deutlich sichtbare Verfärbung ins Rötliche.

Werden alle Untersuchungsergebnisse des Probenleders zusammengefasst, lässt sich feststellen, dass sie keinesfalls den von LARSEN formulierten Anforderungen für Restaurierleder genügen¹⁵⁵. LARSEN empfiehlt für neues vegetabil gegerbtes Leder eine hydrolysierbare Gerbung, eine Schrumpfungstemperatur zwischen 80 und 90°C, einen pH-Wert um 4 und einen Sulfatgehalt unter 0,2%. Demzufolge kann das Probenleder nicht als archivbeständig angesehen werden. Dennoch kann das Leder für den analytischen Teil dieser Diplomarbeit verwendet werden, weil die Qualität des Probenleders für die vorliegende Arbeit nicht der eines Restaurierleders entsprechen muss.

4.1.2 Herstellung der Lederproben

Für die Analysen wurden Lederproben in zwei verschiedenen Formaten zugeschnitten. Das kleinere Format entspricht 3,5cm x 6cm und das grössere 5cm x 9cm. Einzig für die Gaschromatographische Massenspektrometrie war die grössere Probenmenge erforderlich. Die Proben wurden entlang der Rückenlinie einer Tier-

¹⁵⁰ Sulfattest Firma Merck (Microquant 1.14789.001)

¹⁵¹ Die Schrumpfungstemperaturmessungen wurden mit der Micro Hot Table Methode nach Larsen et al. (1996d, S. 145-165) durchgeführt. Dazu wurde ein Leica Wild Stereoskop Heerburg M 420 verwendet und die Lederfasern bei 32facher Vergrösserung beobachtet (→siehe Kapitel 5.3 „Methode“)

¹⁵² 2%ige Eisen(II)-Sulfat-Lösung in demineralisiertem Wasser; beim Vorhandensein von phenolischen Bestandteilen reagiert der Test mit einer grau bis schwarzen Verfärbung (Thomson 2006, S. 59)

¹⁵³ 1g Vanillin (4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyd) gelöst in 100ml 86%igem Ethanol (14 Tage stabil); beim Vorhandensein von kondensierbaren Gerbstoffen reagiert der Test mit einer intensiven Rotfärbung (Thomson 2006, S. 59)

¹⁵⁴ Der Hersteller räumt in einer E-Mail vom 18.01.2008 ein, dass die Charge des bezogenen Restaurierleders zu einem Altbestand gehörte.

¹⁵⁵ Larsen 1996a, S. 191

haut, möglichst mittig herausgeschnitten, um Inhomogenitäten im Material grösstenteils ausschliessen zu können¹⁵⁶. Dabei wurde zusätzlich beachtet, dass die Proben für eine Untersuchungsmethode direkt nebeneinander entnommen wurden.

4.2 Lederpflegemittel

Folgende Lederpflegemittel sind Gegenstand der Arbeit und somit auch der Untersuchungen: Ledercreme, von LARSEN empfohlen, Holländische Emulsion, Lederdressing nach FUCHS und Cire 213 (→ genaue Rezepturen siehe Kapitel 2.2.1). In den nächsten Kapiteln wird die Herstellung der Lederpflegemittel und deren Auftrag auf das Probenleder beschrieben.

4.2.1 Herstellung der Lederpflegemittel

Für die erste Probenreihe wurden neue Pflegemittel auf das vegetabil gegerbte Restaurierleder aufgetragen. Die ersten drei Rezepturen wurden mit neuen Komponenten von einer Apotheke nach den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Rezepturen im März 2008 angemischt¹⁵⁷. Wie neu die verwendeten Komponenten letztendlich waren, lässt sich nicht eindeutig sagen, denn es stellte sich als äusserst schwierig heraus, frisches Klauenöl zu beschaffen¹⁵⁸. Das Produkt Cire 213 wurde im Februar 2008 neu bestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit sind diese Lederpflegemittel bei den folgenden Analysen mit dem Zusatz „neu“ gekennzeichnet.

Die zweite Probenreihe umfasst die gleichen Lederpflegemittel. Allerdings wurden die Rezepturen nicht mit neuen Fettungskomponenten angemischt, sondern mit natürlich gealterten. Lanolin und Klauenöl, im Jahre 1996 an der Hochschule der Künste in Bern bestellt und seitdem dort aufbewahrt, wurden für diese Rezepturen verwendet. Alle übrigen Lederpflegemittelkomponenten für diese Rezepturen wurden neu verwendet. Demnach sind die fettenden Komponenten zum heutigen Zeitpunkt mindestens 13 Jahre alt. Die drei Rezepturen wurden ebenfalls in einer Apotheke im März 2008 angemischt (→siehe oben). Das Lederpflegemittel Cire 213 wurde im Jahr 1999 in der Bibliotheque nationale de France hergestellt. Seitdem wurde es in der Hochschule der Künste in Bern aufbewahrt, ist also mindestens 9 Jahre alt. Die Aufbewahrung der Fettungskomponenten und von Cire 213 erfolgte bei Raumtemperatur. Diese Art der Aufbewahrung entspricht in vielen Restaurie-

¹⁵⁶ Die genaue Position der einzelnen Proben in der Haut lässt sich dem Anhang Seite III entnehmen.

¹⁵⁷ Christoffelapotheke Bern

¹⁵⁸ Wegen BSE-Gefahr wird Klauenöl in der Schweiz nicht mehr von Apotheken vertrieben. Das für die Arbeit verwendete neue Klauenöl wurde von der Drogerie Nierle in Freising, Deutschland, bezogen.

rungswerkstätten der Praxis. Oftmals lagern die verwendeten Lederpflegemittel seit mehreren Jahren in Restaurierungswerkstätten und werden nicht vor jeder Verwendung neu angemischt. Im weiteren Verlauf der Arbeit sind diese Lederpflegemittel mit dem Zusatz „alt“ benannt.

4.2.2 Auftragsart und Auftragsmenge der Lederpflegemittel

Die verschiedenen Lederpflegemittel wurden von der Narbenseite her auf die Lederproben aufgetragen, denn diese Praxis entspricht am ehesten dem Nachfetten von Ledereinbänden. Die flüssigen Lederpflegemittel, Holländische Emulsion und Dressing nach FUCHS, wurden möglichst gleichmässig mit einem Pinsel auf die Lederoberfläche aufgestrichen. Die von der Konsistenz her festen Lederpflegemittel, Creme nach Larsen und Cire 213, wurden mit einem baumwollenen Lappen so gleichmässig wie möglich auf die Lederoberfläche aufgetragen. Für jedes Lederpflegemittel wurde ein separater Pinsel bzw. Lappen verwendet. Die Pinsel bzw. Lappen wurden vor der eigentlichen Nachfettung der Probe mit dem entsprechenden Lederpflegemittel getränkt und anschliessend ausgewrungen, so dass die Auftragsmedien bereits einmal mit dem aufzutragenden Material benetzt sind. So ist ein annähernd einheitlicher Fettauftrag zu erreichen.

Die aufzutragende Fettmenge wurde nach Trockengewicht der Lederproben in Abhängigkeit vom Fettgehalt des entsprechenden Lederpflegemittels berechnet. Dies geschah mit der Formel nach SOEST, STAMBOLOV und HALLEBEEK¹⁵⁹ (→Tab.10). Der Fettgehalt der vorliegenden Proben wurde pro Probe um 3,5% erhöht¹⁶⁰. Die Lederpflegemittel wurden entsprechend den Berechnungen abgewogen und auf das Probenleder aufgetragen¹⁶¹. Circa 24 Stunden nach dem Auftrag der einzelnen Lederpflegemittel wurden die nachgefetteten Proben zwecks Kontrolle erneut gewogen¹⁶².

Beim Aufbringen der Lederpflegemittel auf die kleinen Lederstücke liess sich bereits feststellen, dass ein gleichmässiger Auftrag der Lederpflegemittel auf dem kleineren Format (3,5cm x 6cm) von den beiden Probengrössen besser zu erreichen war als auf dem grösseren (5cm x 9cm). Gerade beim Auftrag der Lederpflegemittel mit cremiger Konsistenz war ein ebenmässiger Auftrag aufgrund der geringen errechneten Fettmenge schwierig.

¹⁵⁹ Soest, Stambolov, Hallebeek, S. 51

¹⁶⁰ Eine genaue Auflistung der Proben und der aufgetragenen Fettmenge, sowie ein Rechenbeispiel lässt sich im Anhang Seite IV finden.

¹⁶¹ Der Auftrag der Lederpflegemittel erfolgte am 12. und 13.3.2008.

¹⁶² Das genaue Gewicht der Proben vor und nach der Nachfettung ist im Anhang auf Seite IV-VI aufgelistet.

5 Veränderungen an Leder durch Lederpflegemittel

Eine Fragestellung dieser Diplomarbeit ist, ob die verschiedenen Lederpflegemittel das Probenleder verändern. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Narbenschicht des Leders gelegt, da diese vor allem mit den Lederpflegemitteln in Kontakt kommt. Die Narbenschicht wurde mittels folgender optischer Verfahren untersucht: Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und farbmeterischer Messungen. Zusätzlich wurden Schrumpfungstemperaturmessungen der Narbenschicht mit der Micro-Hot-Table-Methode durchgeführt, um auch strukturelle Unterschiede im Leder erfassen zu können. Bei allen Methoden wurden die mit verschiedenen Lederpflegemitteln behandelten Lederproben mit einer unbehandelten Referenz verglichen. Demnach sollten die verwendeten neuen und alten Lederpflegemittel auch untereinander vergleichbar sein.

5.1 Mikroskopische Untersuchungen mittels Auflicht

Einen ersten Eindruck zur sichtbaren Veränderung von Leder durch Lederpflegemittel gibt die mikroskopische Betrachtung der Lederoberflächen. Dazu werden die verschieden nachgefetteten Narbenschichten miteinander verglichen. Fraglich ist, ob Unterschiede zwischen den einzelnen Oberflächen feststellbar sind, die auf die Nachfettung zurückzuführen sind.

Methode

Es wurde das Auflichtmikroskop „Leica Z 16 Apo“ und zur Beleuchtung Schwanenhalsleuchten der Firma Volpi, intralux 5100, verwendet. Eine Digitalkamera, Leica DFC 320, mit 3,2 Megapixeln zeichnete die Bilder mit Hilfe der Software Adobe Photoshop auf. Jede Probe wurde mit 5,7-facher Vergrößerung, 20-facher Vergrößerung und 32-facher Vergrößerung aufgenommen¹⁶³. Alle Aufnahmen wurden bei identischer Beleuchtung nach einem Weissabgleich gemacht.

Auswertung

Generell lässt sich die These aufstellen, dass alle Lederpflegemittel die Lederoberfläche makroskopisch wie auch mikroskopisch verändern. Dies haben bereits mehrere Praxisbeispiele und Publikationen gezeigt (→Kap.3.2 und 3.3). Diese These bewahrheitete sich auch bei den auflichtmikroskopischen Untersuchungen. Bei al-

¹⁶³ Alle Bilder der auflichtmikroskopischen Untersuchungen lassen sich im Anhang auf Seite VII-XV finden.

len acht behandelten Oberflächen liessen sich im Vergleich zur Referenz Farbveränderungen feststellen¹⁶⁴. Diese werden mittels farbmETRischer Messungen in Kapitel 5.2 noch genauer spezifiziert. Ebenfalls war eine leichte Zunahme des Glanzes der nachgefetteten Proben im Vergleich zur Referenz unter dem Auflichtmikroskop feststellbar (→Abb.11).

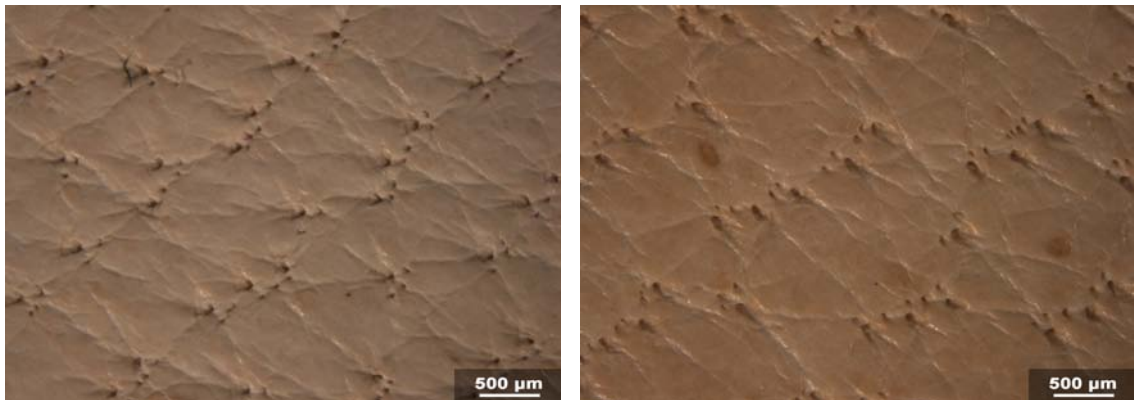


Abbildung 11: Vergleich zweier Lederoberflächen, links die ungefettete Referenz, rechts die mit Dressing nach FUCHS behandelte Probe (Auflicht bei 20-facher Vergrösserung)

Aufgrund der subjektiven Wahrnehmung von Glanz- und Farbveränderungen lässt sich mit diesen auflichtmikroskopischen Bildern nicht sagen, welches Lederpflegemittel die grössten Veränderungen verursacht hat. Feststellbar ist jedoch, dass alle Lederpflegemittel die Lederoberfläche wahrnehmbar verändert haben.

5.2 Farbspektrometrische Messungen

Es ist zu vermuten, dass alle verwendeten Lederpflegemittel Farbveränderungen des Probenleders hervorrufen. Dabei wäre möglich, dass besonders die wasserhaltigen Lederpflegemittel grössere Farbveränderungen hervorrufen. Diese Überlegung beruht auf der Polarität des Lösemittels, denn durch diese könnten gegebenenfalls vegetabile Gerbstoffe aus dem Leder geschwemmt und zusätzlich Säure im Material mobilisiert werden. Deswegen sind vor allem für degradierte, vegetabil gegerbte Leder grössere Farbveränderungen als die hier vorliegenden zu vermuten, weil degradierte, vegetabil gegerbte Leder einen höheren Sulfatgehalt als neues Leder aufweisen. Gleichzeitig ist im Rahmen der Untersuchungen interessant, ob Unterschiede zwischen den Lederpflegemitteln mit neuen und den Lederpflegemitteln mit alten Komponenten erkennbar sind.

¹⁶⁴ Die Aufnahmen wurden an Proben der L_Reihe durchgeführt (→siehe Anhang S. IV).

Methode

Die farbmétrischen Messungen wurden mit einem Spectrolino-Gerät der Firma Gretag MacBeth durchgeführt¹⁶⁵. Als Software wurde das Programm Keywizard V.2.5 verwendet. Es wurde mit einem D65 Filter eingemessen. Die Lichtart des Gerätes entsprach demnach ebenfalls D65 Tageslicht, der Beobachterwinkel betrug 2° und der Weissbezug erfolgte über einen manuellen Weissabgleich. Als Messmodus wurde „Remission“ gewählt. Als Farbraum, in dem die Messungen wiedergegeben werden sollten, wurde das CIE-L*a*b*-System ausgewählt¹⁶⁶. Dabei beschreibt die L*-Achse die Helligkeit einer Farbe auf einer Skala von 0-100. Der Wert 0 entspricht dabei Schwarz und der Wert 100 Weiss. Die a*-Achse gibt den Grün- bzw. Rotanteil einer Farbe an. Dabei entsprechen negative Werte bis -150 einem grünen Farbton und positive Werte bis 150 einem roten Farbton. Dementsprechend beschreibt die b*-Achse den Blau- bzw. Gelbanteil einer Farbe. Negative Werte bis -150 entsprechen hier einem blauen Farbton und positive Werte bis 150 einem gelben Farbton¹⁶⁷. Bereits Veränderungen von ΔE^* ab 0,3 sind mit dem menschlichen Auge wahrnehmbar¹⁶⁸. Die Werte der Referenzprobe wurden mit den Werten der acht behandelten Proben verglichen¹⁶⁹. Auf jeder Probe wurde an sieben verschiedenen Stellen gemessen, um repräsentative Werte für die ganze Lederprobe zu erhalten¹⁷⁰.

Auswertung

Massive Farbveränderungen waren durch einzelne Lederpflegemittel nachweisbar (→Abb.12). Wird der L*-Wert betrachtet, ist die Lederprobe mit Cire 213 neu der Referenz mit einem Farbabstand ($=\Delta L^*$) von 0,5 in Helligkeit am ähnlichsten. Die Cremes nach LARSEN, neu (ΔL^* 0,78) und alt (ΔL^* 0,99), folgen als nächstes. Merkwürdig schlechter waren das Dressing nach FUCHS neu (ΔL^* 1,94), die Holländische Emulsion alt (ΔL^* 1,92) und Cire 213 alt (ΔL^* 1,55). Das Dressing nach FUCHS alt mit einer Abweichung von 2,95 zeigte wiederum noch grössere Abweichungen in der Helligkeit. Im Helligkeitswert schnitt die Holländische Emulsion neu mit einer Abweichung von 4,96 am schlechtesten ab.

¹⁶⁵ Die genauen technischen Spezifikationen des Gerätes sind im Anhang auf S. XIX-XX hinterlegt.

¹⁶⁶ Völz 1990, S. 21-31

¹⁶⁷ Völz 1990, S. 23, 28 und 29

¹⁶⁸ ΔE^* ist folgendermassen definiert: Wurzel aus $(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2$

¹⁶⁹ Für diese Messungen wurden die Proben der G_Reihe verwendet (→siehe Anhang S. VI). Die Messungen wurden circa eine Woche nach dem Auftrag der Lederpflegemittel auf das Probenleder durchgeführt.

¹⁷⁰ Die statistische Auswertung der Messergebnisse lässt sich im Anhang auf S. XVI-XVIII finden.

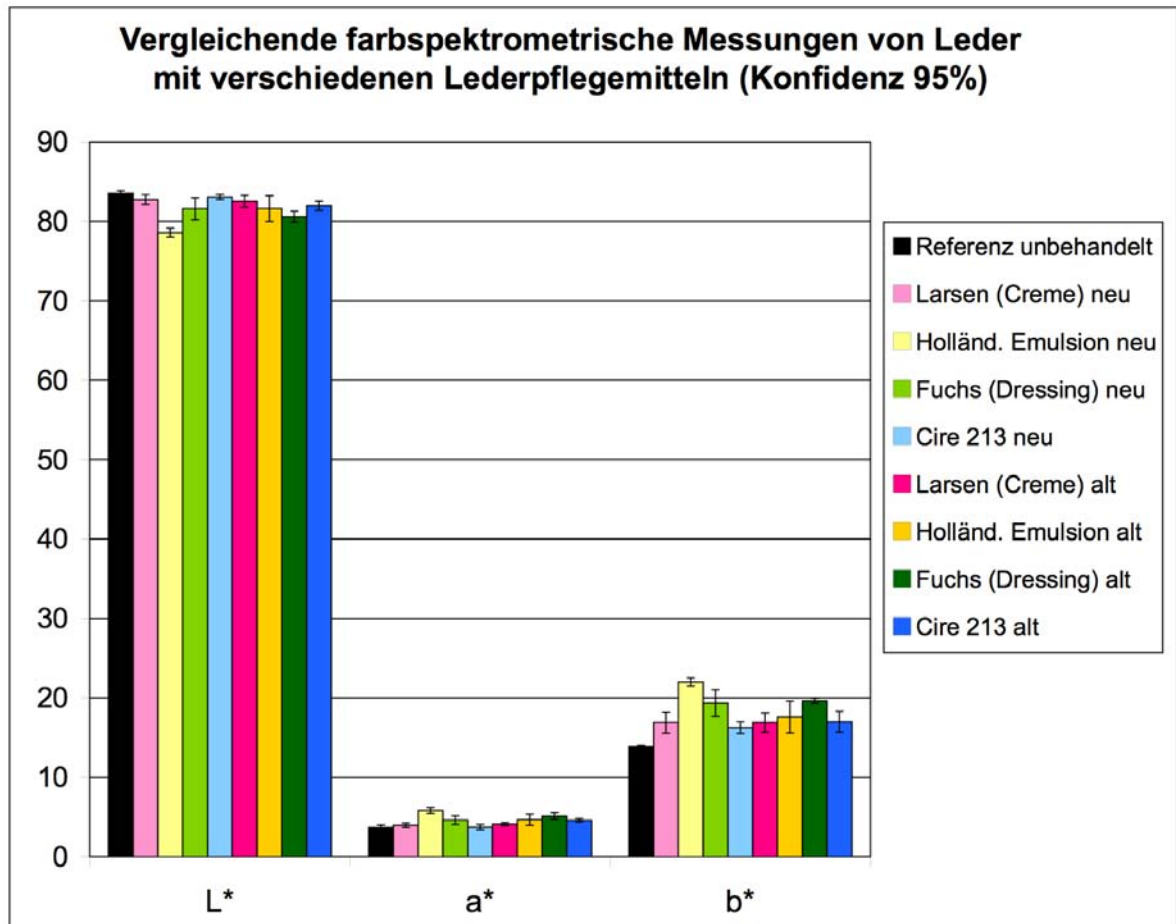


Abbildung 12: $L^*a^*b^*$ -Werte der unbehandelten Referenz und mit verschiedenen Lederpflegemitteln behandelter Proben, deutliche Farbunterschiede sind feststellbar

Beim a^* -Wert verursachten folgende Lederpflegemittel kaum wahrnehmbare Veränderungen im Rot- und Grünanteil: Cire 213 neu ($\Delta a^* 0,02$), Creme nach LARSEN neu ($\Delta a^* 0,26$), Creme nach LARSEN alt ($\Delta a^* 0,41$), Cire 213 alt ($\Delta a^* 0,9$), FUCHS Dressing neu ($\Delta a^* 0,91$) und Holländische Emulsion alt ($\Delta a^* 0,95$). Innerhalb dieser Reihung zeigte Cire 213 neu wiederum die besten Werte. Das Dressing nach FUCHS alt ($\Delta a^* 1,42$) und die Holländische Emulsion neu ($\Delta a^* 2,13$) schnitten im a^* -Wert erneut am schlechtesten ab.

Im b^* -Wert wurden die grössten Abweichungen zur Referenz sichtbar. Die geringsten Abweichungen mit Werten um circa 3 zeigten erneut beide Lederpflegemittel Cire 213 (neu $\Delta b^* 2,38$; alt $\Delta b^* 3,1$) und beide LARSEN Cremes (neu $\Delta b^* 3,01$; alt $\Delta b^* 3,01$). Mit einer Abweichung von 3,71 folgte die Holländische Emulsion alt. Beide Dressings nach FUCHS lagen bei Abweichungen unter sechs (neu $\Delta b^* 5,47$; alt $\Delta b^* 5,76$). Am schlechtesten schnitt wiederum die Holländische Emulsion neu mit einem Δb^* -Wert von 8,13 ab.

Tabelle 11: Resultate der farbmétrischen Messungen¹⁷¹

	Probe mit Lederpflegemittel...	ΔE^* -Werte	Konfidenzintervall (95%)
1.	Cire 213 neu	2,42	0,58
2.	Creme nach LARSEN neu	3,12	1,21
3.	Creme nach LARSEN alt	3,19	1,15
4.	Cire 213 alt	3,58	1,19
5.	Holländische Emulsion alt	4,29	2,31
6.	Dressing nach FUCHS neu	5,88	1,87
7.	Dressing nach FUCHS alt	6,63	0,43
8.	Holländische Emulsion neu	9,76	0,44

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kein Lederpflegemittel uneingeschränkt empfohlen werden kann, denn alle rufen besonders beim b^* -Wert unerwünschte, wahrnehmbare Veränderungen hervor. Dennoch verursacht Cire 213 neu die geringsten Farbveränderungen ($\rightarrow$ Tab.11). Beide Cremes nach LARSEN zeigen ähnliche, wenn auch nicht ganz so gute Ergebnisse wie Cire 213 neu. Die Creme nach LARSEN mit neuen Komponenten schneidet in den Untersuchungen dennoch ein wenig besser ab, als die mit alten. Beide Dressings nach FUCHS und beide Holländische Emulsionen sind gerade im Vergleich zu Cire 213 neu und der Creme nach LARSEN neu wenig empfehlenswert. Demnach hat sich die These, dass besonders die wasserhaltigen Lederpflegemittel die grössten Farbveränderungen verursachen, im Falle der Holländische Emulsionen bewahrheitet. Abschliessend lässt sich feststellen, dass Cire 213 neu und beide Cremes nach LARSEN die wenigsten Farbveränderungen auf neuem Leder, ungealtert verursachen.

5.3 Schrumpfungstemperaturmessungen

Diese Analysemethode soll klären, ob Lederpflegemittel einen Einfluss auf die hydrothermale Stabilität von Leder haben und falls ja welchen. Gleichzeitig wurde untersucht, welches Lederpflegemittel die Schrumpfungstemperatur am wenigsten verändert. Interessant ist ebenfalls, ob es einen Unterschied zwischen den Lederpflegemitteln mit neuen Fettungskomponenten zu solchen mit gealterten Fettungskomponenten gibt. Normalerweise werden Schrumpfungstemperaturmessungen mit Faserproben von der Fleischseite eines Leders durchgeführt. Da aber in der Real-

¹⁷¹ Die vollständige statistische Auswertung der Messergebnisse lässt sich im Anhang auf S. XVI-XVIII finden.

tät meist nur die Narbenseite nachgefettet werden kann, werden hier Fasern von der nachgefetteten Narbenseite der Lederproben für die Analysen verwendet¹⁷².

Methode

Die Schrumpfungstemperaturmessungen wurden mittels der Micro-Hot-Table-Methode gemessen. In der ersten Heizphase wurde eine Heizplatte die ersten 10 Minuten auf 30°C erhitzt und in der zweiten Heizphase wurde die Temperatur jede Minute um 2°C gesteigert, bis die Heizplatte 110°C erreicht hatte. Auf der Heizplatte befand sich ein Objektträger mit Vertiefung, in die demineralisiertes Wasser und die Lederfaserprobe gegeben wurde. Diese Vertiefung wurde mit einem Deckgläschen abgedeckt, um das Verdunsten von Wasser zu verhindern. Ein Temperaturfühler gab Auskunft über die Temperatur des demineralisierten Wassers in der Vertiefung. Unter dem Stereoskop wurde das Verhalten der Lederfasern bei steigender Temperatur beobachtet, wobei die einzelnen Temperaturen der Schrumpfungintervalle festgehalten wurden¹⁷³. Bei den Schrumpfungstemperaturmessungen an der Hochschule der Künste in Bern wurde ein Leica Wild Stereoskop Heerburg M 420 verwendet¹⁷⁴. Die Lederfasern wurden bei 32-facher Vergrößerung beobachtet.

Zu dieser Methode ist generell anzumerken, dass die Schrumpfungstemperatur nicht als absoluter Wert eines Leders angesehen werden kann. Eine durchgeführte Messung macht nur eine Aussage über die gemessene Stelle und nicht über die ganze Lederhaut. Da Leder an sich ein sehr inhomogenes Material ist, sollte das bei jedem Anwenden dieser Methode berücksichtigt werden¹⁷⁵.

Auswertung

Die Resultate der Messungen sind in Abbildung 13 graphisch dargestellt. Dort sind jeweils für das Hauptschrumpfungintervall C Standardabweichungen angegeben, denn auf der Schrumpfungstemperatur T_s (=Beginn des C-Intervalls) liegt das Hauptaugenmerk bei dieser Untersuchungsmethode.

¹⁷² Für diese Analysen wurden Proben der F_Reihe verwendet (→siehe Anhang S. V).

¹⁷³ Die Schrumpfungintervalle wurden von LARSEN et al. (1996d, S. 145-147) wie folgt definiert:

A1 - einzelne Fasern schrumpfen

B1 - aufeinanderfolgendes Schrumpfen der Fasern

C - gleichzeitiges Schrumpfen der Fasern (Beginn entspricht der Schrumpfungstemperatur T_s)

B2 - aufeinanderfolgendes Schrumpfen der Fasern

A2 - einzelne Fasern schrumpfen

¹⁷⁴ Die Schrumpfungstemperaturmessungen wurden vom 18.3.08-27.3.08 durchgeführt.

¹⁷⁵ Freundliche mündliche Mitteilung von Rene Larsen im November 2007.

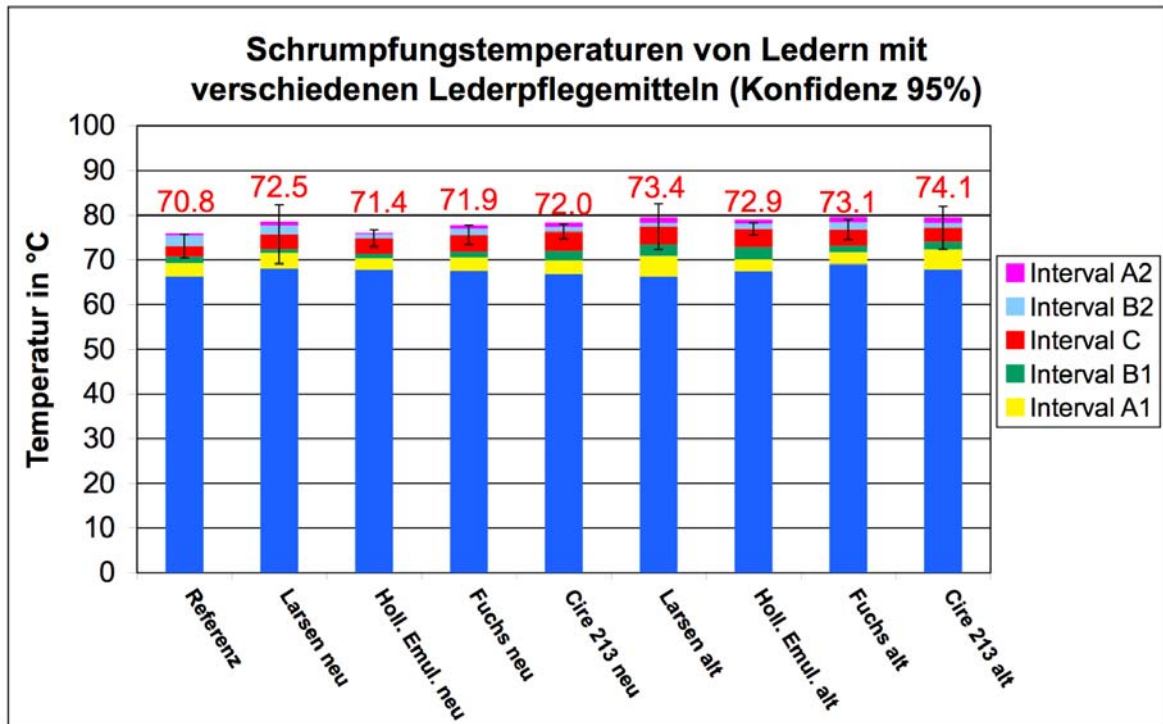


Abbildung 13: Schrumpfungstemperaturen der Lederproben von der Narbenseite her gemessen mit verschiedenen Lederpflegemitteln

Generell lässt sich feststellen, dass alle mit Lederpflegemittel behandelten Lederproben eine höhere T_s aufweisen als die Referenz¹⁷⁶. Grundsätzlich haben die mit alten Fettungskomponenten hergestellten Lederpflegemittel eine noch höhere Schrumpfungstemperatur zur Folge als die mit neuen hergestellten.

Werden die Abweichungen der T_s von der Referenz betrachtet, ergibt sich folgende Reihung (→Tab.12): Die Holländische Emulsion neu zeigt die geringsten Abweichungen, gefolgt vom Dressing nach FUCHS neu und Cire 213 neu. Beide Cremes nach LARSEN und Cire 213 alt haben grössere Standardabweichungen und somit auch ein grösseres Konfidenzintervall. Daher sind sie untereinander nicht vergleichbar. Sie belegen, dass das ohnehin inhomogene Material Leder durch die Behandlung mit diesen Lederpflegemitteln noch inhomogener geworden ist. Die Holländische Emulsion alt und das Dressing nach FUCHS alt zeigen Schrumpfungstemperaturabweichungen von knapp über 2°C.

¹⁷⁶ Die vollständige statistische Auswertung der Messergebnisse lässt sich im Anhang auf S. XXI-XXII finden.

Tabelle 12: Resultate der Schrumpfungstemperaturen der Lederproben; durch alle Lederpflegemittel haben sich die Schrumpfungstemperaturen der Leder leicht erhöht¹⁷⁷

	Probe mit Lederpflegemittel...	Abweichung zur Ts der Referenz in °C	Konfidenzintervall der Ts (95%)
	Unbehandelte Referenz	/	2,65
1.	Holländische Emulsion neu	+ 0,60	1,86
2.	Dressing nach FUCHS neu	+ 1,07	2,15
3.	Cire 213 neu	+ 1,23	1,66
4.	Creme nach LARSEN neu	+ 1,67	6,58
5.	Holländische Emulsion alt	+ 2,07	1,33
6.	Dressing nach FUCHS alt	+ 2,33	2,23
7.	Creme nach LARSEN alt	+ 2,63	5,10
8.	Cire 213 alt	+ 3,27	4,77

Anhand dieser Untersuchungen kann vermutet werden, dass Lederpflegemittel mit höherem Fettgehalt zu einer grösseren Inhomogenität im Material Leder führen. Dennoch ist anzumerken, dass sich prozentual betrachtet auf allen Ledern die gleiche Fettmenge befindet. Gleichzeitig sollte berücksichtigt werden, dass alle Lederpflegemittel die Lederfasern der Narbenschicht umschliessen und somit eine Hydrophobierungswirkung haben. Das demineralisierte Wasser für die Analyse-methode kann die Lederfasern demnach nicht vollständig benetzen. Das manifestierte sich vor allem in zahlreichen Luftblasen während der Messungen. Deswegen scheint an dieser Stelle die gängige Interpretation für Schrumpfungstemperaturen nicht sinnvoll, die lautet, je höher die Schrumpfungstemperatur, desto besser die hydrothermale Stabilität von Kollagen¹⁷⁸. Viel wichtiger scheint, wie gross die Temperaturdifferenzen der behandelten Proben im Vergleich zur Referenz sind. In der Differenz schlagen sich die Veränderungen von einer unbehandelten zur behandelten Probe am deutlichsten nieder.

Eine weitere Vermutung ist, dass bei den Lederpflegemitteln mit höherem Fettgehalt aufgrund ihres verhältnismässig festen Aggregatzustandes mehr Fett auf der Oberfläche verbleibt. Es kann angenommen werden, dass sowohl die flüssigere Holländische Emulsion als auch die Dressings nach FUCHS weiter in die Leder-matrix penetriert sind, als die Cremes. Dieser Vermutung wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch nachgegangen (→Kap.6).

¹⁷⁷ Die detaillierte statistische Auswertung der Messungen ist im Anhang auf S. XXI-XXII zu finden.

¹⁷⁸ Larsen et al. 1996d, S. 145

Abschliessend bleibt festzuhalten, dass die folgenden Lederpflegemittel die Schrumpfungstemperatur der Lederproben geringfügig veränderten: Holländische Emulsion neu, Dressing nach FUCHS neu und Cire 213 neu. Beide Cremes nach LARSEN und Cire 213 alt führten mit grösseren Standardabweichungen zur grössten Differenz von der Schrumpfungstemperatur der Referenz.

5.4 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Die Raster-Elektronen-Mikroskopie soll Aufschluss darüber geben, ob sich Querschnitte der unbehandelten Referenz des Probenleders im Vergleich von den nachgefetteten Lederproben unterscheiden. Bisher wurde mittels raster-elektronen-mikroskopischer Untersuchung eine Vergrösserung der Faserabstände bei mit einem Licker gefetteten und gemillten Leder im Vergleich zu einem ungefetteten Leder beobachtet¹⁷⁹. Interessant ist, ob ein ähnliches Phänomen bei den nachgefetteten Lederproben auftritt.

Methode

Bei der Raster-Elektronen-Mikroskopie wird „die Oberfläche eines Festkörpers von einem scharf fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters überstrichen.“¹⁸⁰. Es können dabei verschiedene Signalarten wie Rückstreu-, Sekundär- und Augerelektronen, sowie Röntgenfluoreszenz und Photonen detektiert werden. Alle Signalarten tragen zur Analyse von Oberflächen bei¹⁸¹. Für diese Arbeit sind vor allem Sekundärelektronen relevant, die zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie der vorliegenden Proben am besten geeignet sind.

Die Aufnahmen wurden mit einem Philips XL 30 ESEM in der Abteilung Materialcharakterisierung des Forschungsinstitutes für Leder und Kunststoffbahnen in Freiberg gemacht und wurden mit der zugehörigen Philips Software eingezogen¹⁸². Die emittierten Sekundärelektronen wurden mittels GSE-Detektor¹⁸³ bei 150facher und 1000facher Vergrösserung zur Charakterisierung des Narbens und der Papillarschicht detektiert. Es wurde eine unbehandelte Referenzprobe untersucht, sowie die Lederproben mit den verschiedenen neuen und alten Lederpflegemitteln¹⁸⁴.

¹⁷⁹ Gutterres Soares 2001, S. 91-92

¹⁸⁰ Skoog, Leary 1996, S. 427

¹⁸¹ Skoog, Leary 1996, S. 430

¹⁸² Die Bedampfung der Proben wurde von Frau Yvonne Gehrmann durchgeführt und die Aufnahmen von Frau Elisabeth Weisspflog am 5.6.2008 gemacht.

¹⁸³ GSE = Gaseous Secondary Electron

¹⁸⁴ Für die REM-Untersuchungen wurden die Proben der R-Reihe verwendet (→siehe Anhang S. V). Alle REM-Aufnahmen lassen sich im Anhang auf den Seiten XXIII-XXXI finden.

Auswertung

Besonderes Augenmerk lag bei diesen Analysen auf dem Narben und der Papillarschicht, also dem Bereich direkt unter dem Narben, denn die Proben wurden nur von der Narbenseite her nachgefettet.

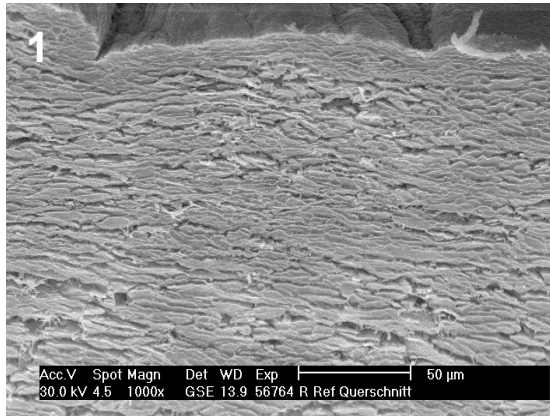
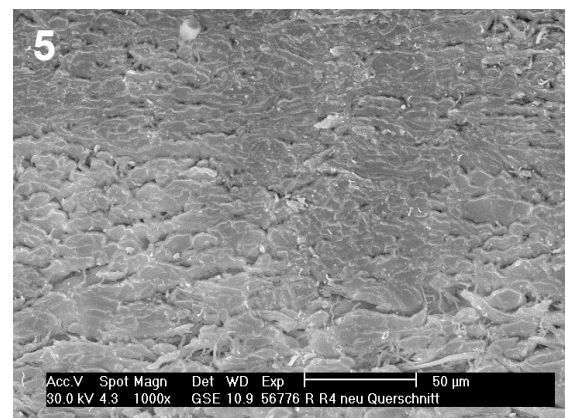
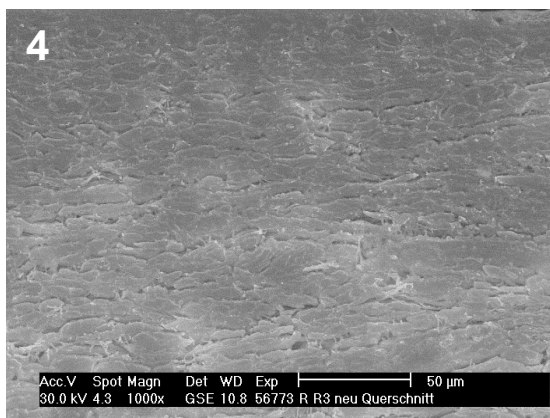
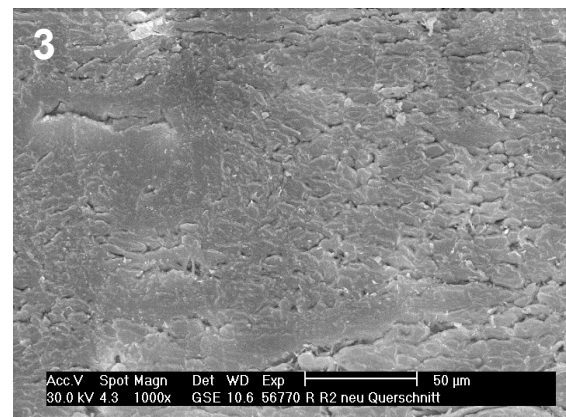
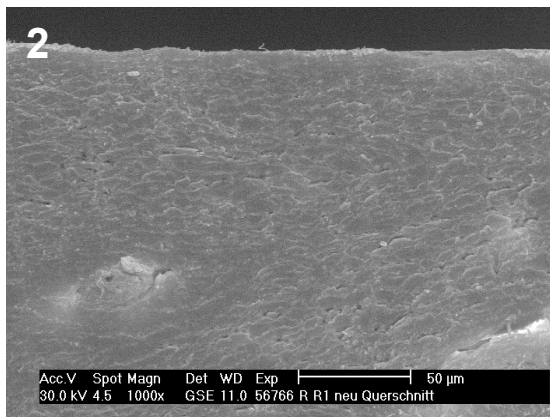


Abbildung 14: REM-Aufnahmen von Querschnitten des Probenleders aus dem Narbenbereich; die Lederproben wurden mit verschiedenen Lederpflegemitteln von der Narbenseite her behandelt:

- 1 Unbehandelte Referenz
- 2 Mit Creme nach Larsen neu
- 3 Mit Holländ. Emulsion neu
- 4 Mit Dressing nach FUCHS neu
- 5 Mit Cire 213 neu



Dabei zeigte sich, dass die unbehandelte Referenz wesentlich grössere Abstände der einzelnen Faserbündel aufwies (→Abb.14). Die unbehandelte Referenzprobe hatte demnach im Bereich der Papillarschicht ein lockeres Fasergefüge. Bei allen nachgefetteten Proben war dieses lose Fasergefüge wesentlich dichter. Die einge-

brachten Fettstoffe füllten demzufolge die vorher leeren Räume zwischen den einzelnen Faserbündeln aus, was zu einem dichter wirkenden Bild führte. Am deutlichsten zeigten dieses Phänomen der gefüllten Faserbündelzwischenräume die Lederproben, die mit Dressing nach FUCHS und mit der Creme nach LARSEN behandelt wurden. Die mit Holländischer Emulsion und Cire 213 nachgefetteten Lederproben wiesen ein lockereres Fasergefüge auf als die mit Dressing nach FUCHS und Creme nach LARSEN nachgefetteten Proben. Trotzdem war auch durch sie ein sichtbar dichteres Materialgefüge im Vergleich zur Referenz entstanden (→Abb.14).

Die Erklärung für dieses Phänomen des dichteren Fasergefüges könnte in der fehlenden mechanischen Einwirkung während und nach der Nachfettung liegen. Normalerweise wird bei der Lederherstellung nach der Fettung massive mechanische Einwirkung auf das Leder ausgeübt, damit sich die Faserbündel wieder voneinander trennen können und sich wiederum ein lockereres Fasergefüge ausbilden kann. Das ist bei historischen, fragilen Ledern nicht möglich. Demnach können sich die Faserbündel von historischen Ledern aufgrund mangelnder mechanischer Einwirkung nicht mehr trennen.

Es lässt sich die Hypothese aufstellen, dass Schadensbilder an historischen, nachgefetteten Ledern auf diesem Phänomen beruhen könnten. Oft tritt als Schaden in Folge von Nachfettungsbehandlungen ein Abplatzen der Narbenschicht auf. Es wäre vorstellbar, dass durch das dichtere Fasergefüge im Bereich des Narbens und der Papillarschicht mehr Reibung und Spannung zwischen einzelnen Faserbündeln stattfindet und es deswegen leichter zum Abplatzen der Narbenschicht in mechanisch beanspruchten Bereichen, wie zum Beispiel Buchgelenken und Buchrücken, kommen kann.

6 Penetrationsverhalten von Lederpflegemitteln

In diesem Kapitel wird die Fragestellung behandelt, wie tief die verschiedenen Lederpflegemittel in die Ledermatrix eindringen, wenn sie von der Narbenseite her aufgetragen werden. LANDMANN vermutete bereits, dass Lederdressings nicht tief unter die Lederoberfläche dringen können, führte aber keine Untersuchungen durch, um seine Behauptung zu verifizieren¹⁸⁵.

¹⁸⁵ Landmann 1991, S. 33

Ein entscheidender Faktor für das Penetrationsverhalten eines Lederpflegemittels ist sein Aggregatzustand. Es ist anzunehmen, dass die flüssigeren Lederpflegemittel, Holländische Emulsion und Dressing nach FUCHS, wesentlich tiefer in die Ledermatrix penetrieren als die festeren Cremes, Cremes nach LARSEN und Cire 213. Diese Hypothese wird im folgenden Kapitel mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, Fettanfärbungen an Gefriermikrotomschnitten und einem Modellversuch untersucht.

6.1 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Bei der Analyse werden alle vorliegenden Proben und die Referenz von der Fleisch- und Narbenseite her untersucht. Dabei sollte im Vergleich von unbehandelter Fleisch- und nachgefetteter Narbenseite sichtbar werden, ob die von der Narbenseite her aufgetragenen Lederpflegemittel bis auf die Fleischseite durchpenetriert sind.

Methode

Mit dieser Methode wird die Wellenlänge und die Absorption von Infrarotstrahlung durch die Probe im Bereich von 2,5-50µm gemessen¹⁸⁶. Bestimmte funktionelle Gruppen absorbieren dabei Strahlung in spezifischen Wellenlängenbereichen und werden so durch Banden im Spektrum sichtbar. Anhand von Referenzspektren ist ein Rückschluss auf bestimmte organische Materialgruppen möglich.

Die FT-IR-Analysen wurden mit einem Perkin Elmer Mikroskop, System 2000 FT-IR, durchgeführt. Zum Einmessen der Spektren wurde die Software Spectrum v.5.3.1 verwendet. Die Messungen wurden fünf Tage nach dem Auftrag der Lederpflegemittel durchgeführt¹⁸⁷.

Auswertung

Wird nun Abbildung 15 betrachtet, die die Narbenschichten der nachgefetteten Leder im Vergleich zur Referenz zeigt, fällt auf, dass alle nachgefetteten Leder eine Bande bei ca. 1744 cm⁻¹ haben, die die Referenz nicht aufweist. Diese Bande ist charakteristisch für Estergruppen¹⁸⁸, also für vorliegende Fette, die in diesem Mas-

¹⁸⁶ Mills, White 1994, S. 20

¹⁸⁷ Für die FTIR-Untersuchungen wurden die Proben der F-Reihe verwendet (→ siehe Anhang S. V). Alle FTIR-Spektren sind im Anhang auf den Seiten XXXII-XL abgebildet.

¹⁸⁸ Lange 1982, S. 191

se nicht in der Referenznarbenschicht enthalten sind¹⁸⁹. Weiterhin manifestiert sich in den beiden Banden um ca. 2924 cm^{-1} nochmals die Anwesenheit von Fetten¹⁹⁰. Im Vergleich zur Referenz wird dabei klar, dass alle Kurven der nachgefetteten Leder auf wesentlich mehr Fettanteil im Leder hindeuten.

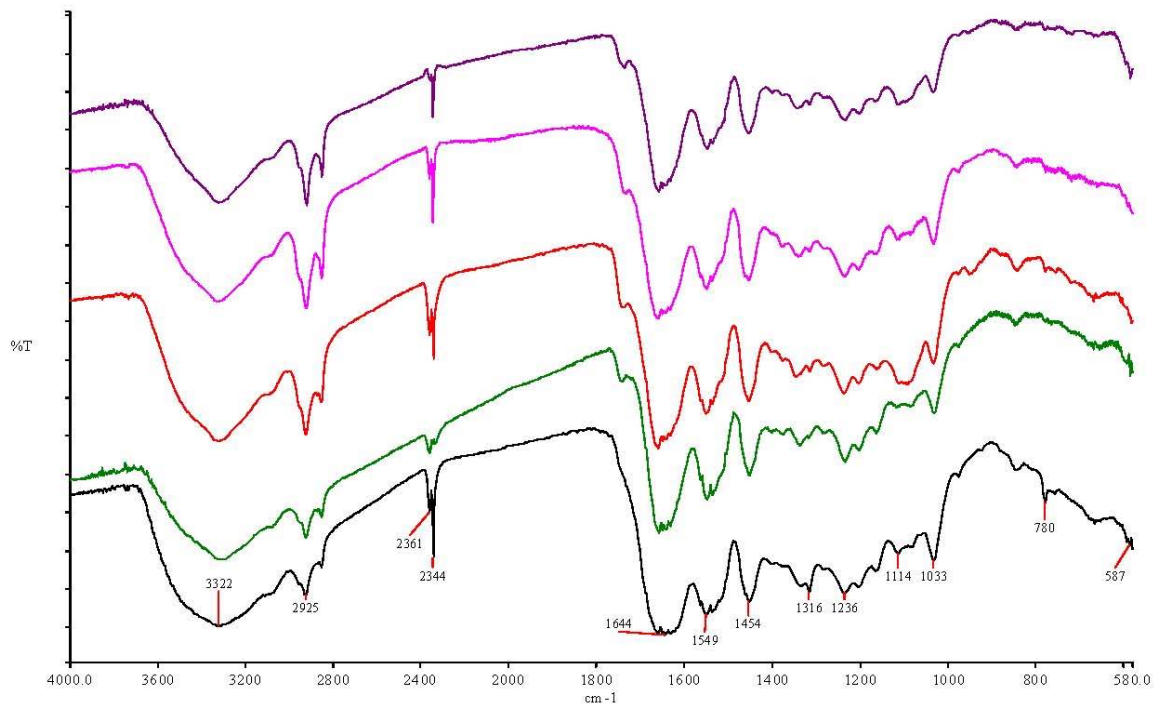


Abbildung 15: FT-IR Spektren der Narbenseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit neuen Fettungskomponenten (Spektren von unten nach oben: Unbehandelte Referenz, Creme nach LARSEN neu, Holländische Emulsion neu, Dressing nach FUCHS neu und Cire 213 neu)

Ein Vergleich der nachgefetteten Narbenseiten mit den Fleischseiten zeigt, dass alle nachgefetteten Narbenseiten mehr Fett enthalten, als die Fleischseiten derselben Proben. Das manifestiert sich wieder in einer Bande um ca. 2927 cm^{-1} . Zusätzlich ist festzustellen, dass der abgerundete Rücken im Spektrum um ca. 1744 cm^{-1} auf der Fleischseite bei allen Proben nicht so stark sichtbar wird wie auf den Narbenseiten (→Abb.16). Demzufolge kann geschlossen werden, dass fünf Tage nach dem Nachfetten der Lederproben die Lederpflegemittel mit neuen Fettungskomponenten die Ledermatrix nicht gleichmässig und vollständig penetriert haben, denn bei den Fleischseiten-Spektren fehlt die für die nachgefetteten Narbenseiten charakteristische, ausgeprägte Bande um ca. 1744 cm^{-1} . Zwischen den einzelnen neu-

¹⁸⁹ Alle Interpretationen der FT-IR-Spektren wurden gemeinsam mit Dipl. Rest. Stefan Zumbühl am 8.4.2008 vorgenommen.

¹⁹⁰ Lange 1982, S. 190

en Lederpflegemitteln lassen sich anhand der FT-IR-Messungen der Fleischseiten keine Unterschiede feststellen.

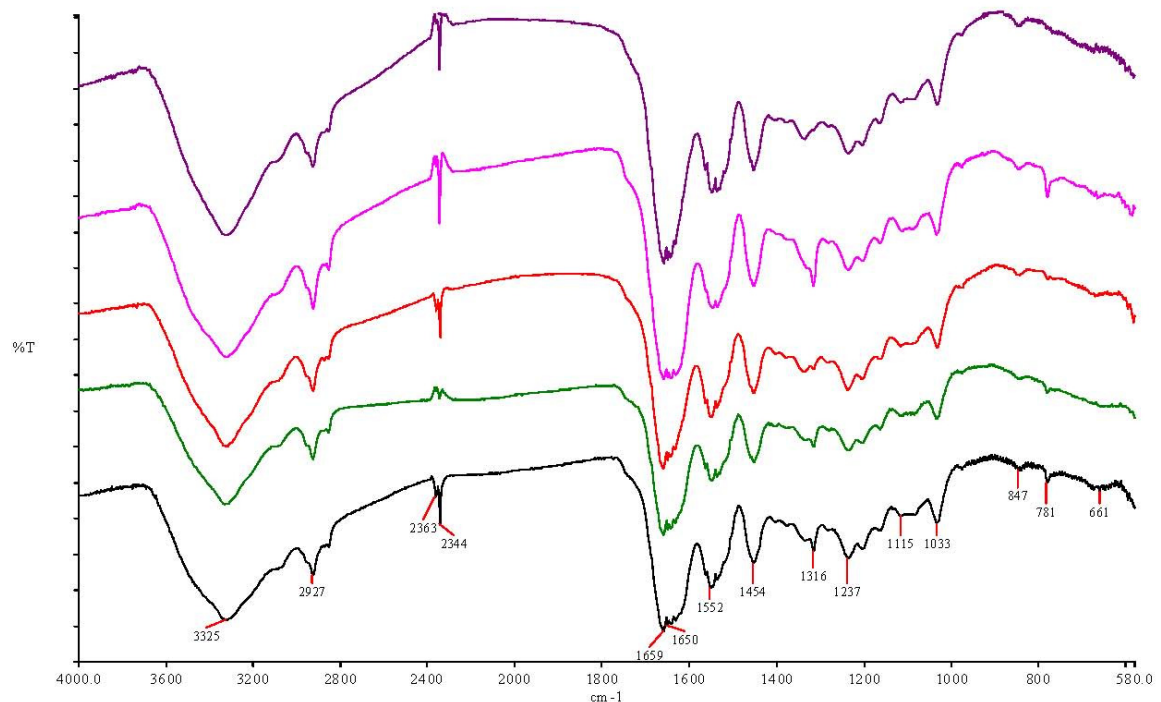


Abbildung 16: FT-IR Spektren der Fleischseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit neuen Fettungskomponenten (Spektren von unten nach oben: Unbehandelte Referenz, Creme nach LARSEN neu, Holländische Emulsion neu, Dressing nach FUCHS neu und Cire 213 neu)

Bei den FT-IR-Messungen der Lederproben mit Lederpflegemitteln, die aus alten Fettungskomponenten hergestellt wurden, zeigte sich ein ähnliches Bild, wie bei den Messungen der Lederproben mit neuen Lederpflegemitteln (→Abb.15 und 16). Auch hier ist beim Vergleich der Narbensichten mit der Referenz festzustellen, dass bei allen nachgefetteten Lederproben eine grössere Anzahl von Estergruppen detektiert wurde, die auf einen höheren Fettanteil in den nachgefetteten Proben hinweisen (→Abb.15 und 17).

Auffällig zeigt sich beim Vergleich der Narbenseiten das Spektrum der Holländischen Emulsion alt, das nicht so eine stark ausgeprägte Bande bei ca. 1744 cm⁻¹ aufweist wie die anderen Spektren. Die Spektren der Fleischseite zeigen im Vergleich zur Referenz keinen Unterschied (→Abb.16 und 18). Demzufolge ist zu vermuten, dass auch diese alten Lederpflegemittel die Ledermatrix fünf Tage nach der Nachfettungsbehandlung nicht vollständig penetriert haben.

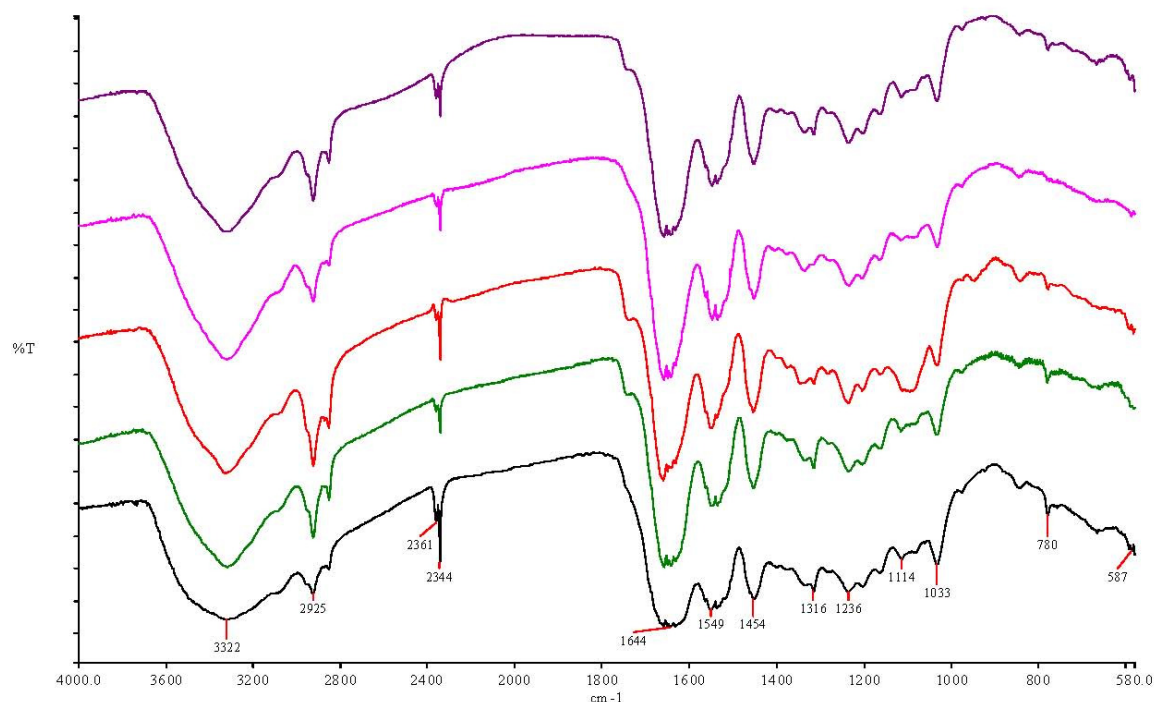


Abbildung 17: FT-IR Spektren der Narbenseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit alten Fettungskomponenten (Spektren von unten nach oben: Unbehandelte Referenz, Creme nach LARSEN alt, Holländische Emulsion alt, Dressing nach FUCHS alt und Cire 213 alt)

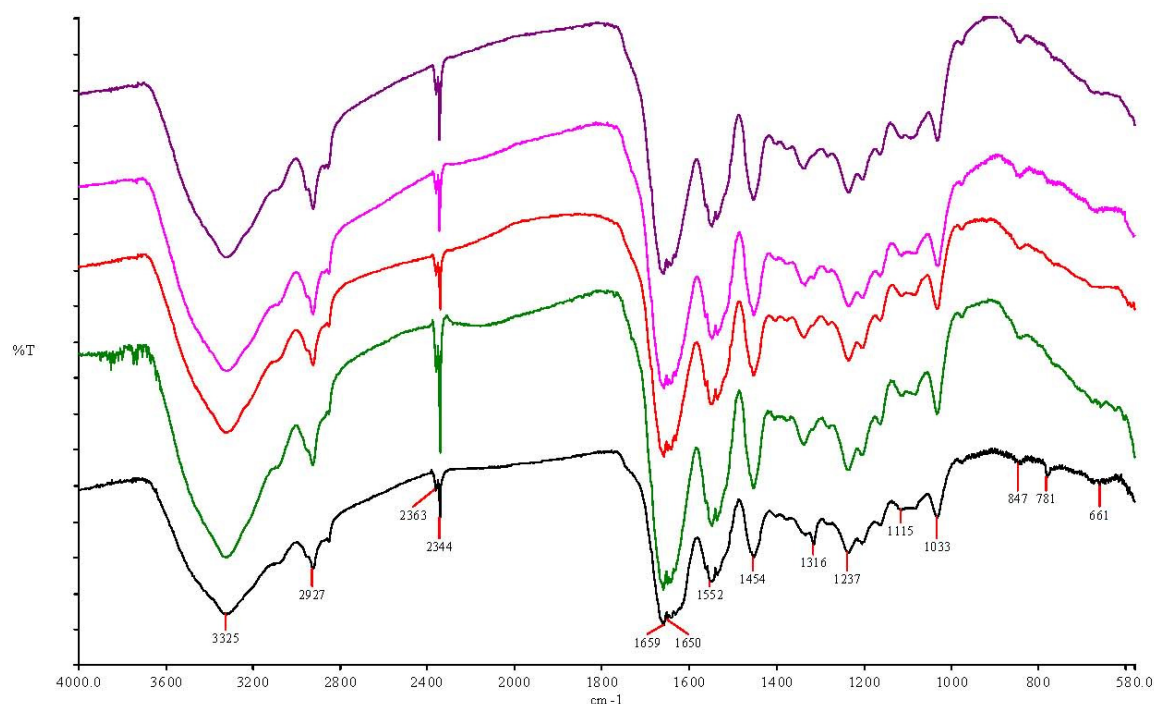


Abbildung 18: FT-IR Spektren der Fleischseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit alten Fettungskomponenten (Spektren von unten nach oben: Unbehandelte Referenz, Creme nach LARSEN alt, Holländische Emulsion alt, Dressing nach FUCHS alt und Cire 213 alt)

Abschliessend ist zu sagen, dass keines der Lederpflegemittel die Ledermatrix vollständig und gleichmässig penetriert hat. Vielmehr ist mit den FT-IR-Untersuchungen nachweisbar, dass sich eine erhöhte Fettkonzentration auf der Narbenseite des Leders durch die Nachfettungsbehandlung befindet. Auf den Fleischseiten der nachgefetteten Lederproben war diese Erhöhung des Fettanteils nicht feststellbar. Es bleibt anzumerken, dass diese Messungen fünf Tage nach der Nachfettungsbehandlung durchgeführt wurden. Die Frage, wie sich die Fettanteile der Lederpflegemittel in einer grösseren Zeitspanne verhalten, kann im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht beantwortet werden.

6.2 Fettanfärbungen an Gefriermikrotomschnitten von Leder

Um der Frage weiter nachzugehen, wie tief die verschiedenen Lederpflegemittel in die Ledermatrix penetrieren, wurde eine Methode aus der Histologie angewendet. Querschnitte der tierischen Haut wurden mit dem Farbstoff Sudan-III¹⁹¹ angefärbt.

Methode

Von der Referenz und von jeder gefetteten Probe wurden mehrere Gefriermikrotomschnitte hergestellt¹⁹². Da Leder ein poröses Fasergefüge ist und beim trockenen Schneiden zerfallen würde, mussten die Lederproben vor dem Schneiden in demineralisiertem Wasser getränkt und tiefgefroren werden¹⁹³. Die Lederproben wurden danach an einem Gefriermikrotom auf 30 und 50µm Dicke geschnitten und auf Objektträger aufgebracht¹⁹⁴. Die Gefriermikrotomschnitte wurden unter einem Leitz DMRB Mikroskop mit Auflichtbeleuchtung bei 50-facher Vergrösserung betrachtet und die Bilder mit einer Digitalkamera, Leitz DFC 280, und der dazugehörigen Leica Software aufgezeichnet. Die Farbstofflösung aus Sudan-III gehört zur Gruppe der Azo- bzw. Anthrachinonfarbstoffe und weist vor allem Fette, Wachse, Öle und Harze mit einer roten Färbung nach¹⁹⁵. Zum Anfärben der hier vorliegenden Schnitte wurde eine 0,2-0,3%ige Lösung des Farbstoffes in 70%igem Alkohol

¹⁹¹ Sudan-III ist ein eingetragenes Warenzeichen der BASF-Gruppe.

¹⁹² Für die Untersuchungen der Penetrationstiefen der Lederpflegemittel wurden Proben der P-Reihe verwendet (→ siehe Anhang S. V).

¹⁹³ Freundliche schriftliche Mitteilung von Dr. Michael Meyer vom 14. April 2008.

¹⁹⁴ Die Gefriermikrotomschnitte wurden am Anatomischen Institut der Universität Bern, Abteilung experimentelle Morphologie, von Frau Marianne Hofstetter und am Forschungsinstitut für Leder- und Kunststoffbahnen in Freiberg hergestellt.

¹⁹⁵ Neumüller 1987, S. 4037

hergestellt¹⁹⁶. Bei der Anfärbung des Präparates bindet der Farbstoff rein physikalisch an die vorliegenden Fette an. Folglich resultieren Farbdifferenzen verschiedener Anfärbungen nicht aus quantitativen Unterschieden der Fettverteilung sondern aus Konzentrationsverteilungen des Farbstoffes¹⁹⁷. Bei der späteren Interpretation der unterschiedlichen Anfärbungen kann daher nur die Fettverteilung innerhalb eines Schnittes beurteilt werden. Verschiedene Schnitte untereinander sind aufgrund der unterschiedlich starken Anfärbungen nicht vergleichbar¹⁹⁸. Bei der Vorbehandlung der Präparate ist zu beachten, dass die Mikrotomschnitte nicht mit einem Lösemittel behandelt werden dürfen, das bereits Fette aus dem Präparat lösen könnte¹⁹⁹. Demnach sind die sonst in der Histologie verwendeten Lösemittel wie Alkohol oder Xylol zur Vorbehandlung ungeeignet²⁰⁰. Die Präparate sollten daher für den Färbevorgang möglichst unfixiert und unbehandelt bleiben. Die unbehandelten Querschnitte wurden mit der Farbstofflösung benetzt und diese fünf Minuten lang einwirken gelassen. Anschliessend wurden die Querschnitte vorsichtig mit demineralisiertem Wasser gespült. Es wurde eine deutlich sichtbare, rötliche Färbung der Ledermatrix erzielt²⁰¹.



Abbildung 19: 30µm dicker, ungefärbter Gefriermikrotomschnitt des Probenleders in demineralisiertem Wasser (Durchlicht, Hellfeld, 50fache Vergrösserung)

¹⁹⁶ Herstellen der Farbstofflösung: 0,2-0,3g in 100ml heissem 70%igem Alkohol 1 Stunde bei 60°C lösen, erkalten lassen und filtrieren.

¹⁹⁷ Romeis 1948, S. 243

¹⁹⁸ Freundliche mündliche Mitteilung von Karoline Blaschke (Doktorandin am Anatomischen Institut der Universität Magdeburg) vom 5.5.2008.

¹⁹⁹ Gerlach 1984, S. 275

²⁰⁰ Romeis 1948, S. 243

²⁰¹ Alle Bilder der Fettanfärbungen sind im Anhang auf Seite XLI-XLVI abgebildet.

Auswertung

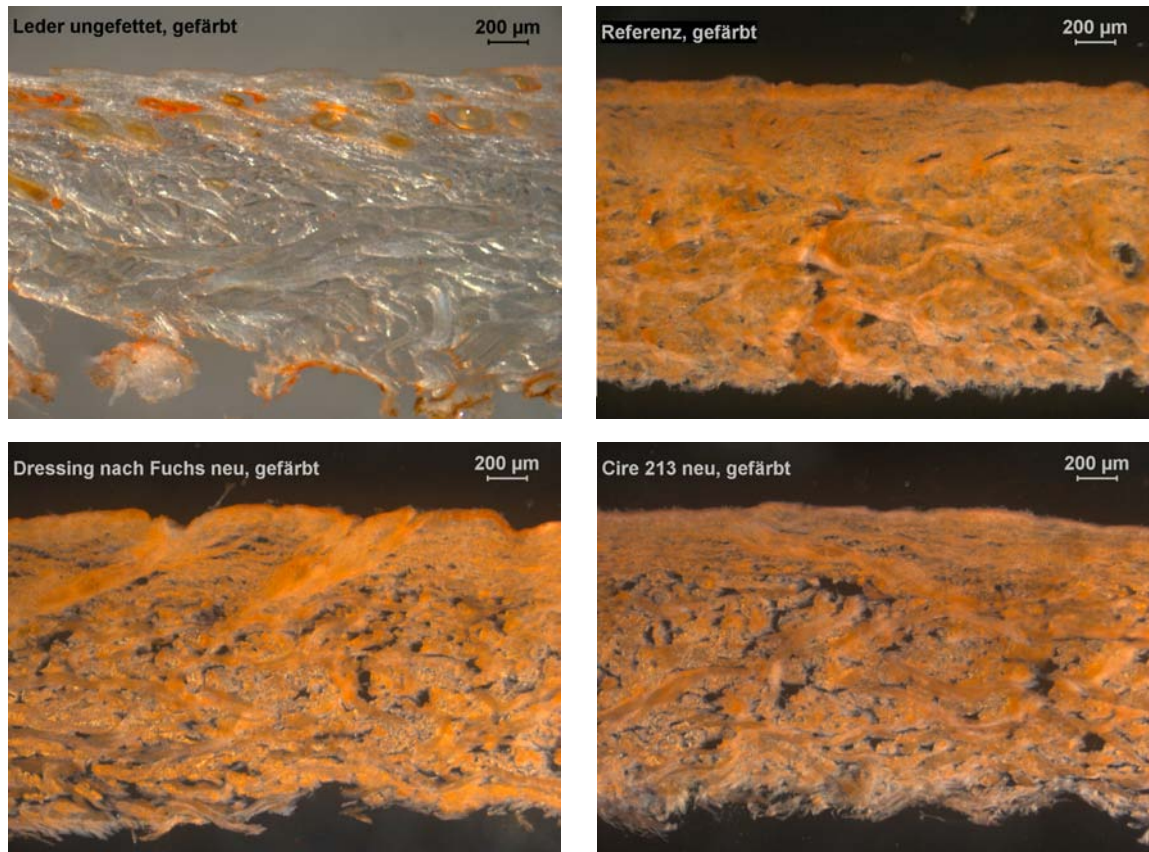


Abbildung 20: Fettanfärbungen eines komplett ungefetteten Leders (oben links), einer nicht nachgefetteten Referenz des Probenleders (oben rechts), einer mit Dressing nach FUCHS neu nachgefetteten Probe (unten links) und einer mit Cire 213 neu nachgefetteten Probe (unten rechts) (Auflicht, 50fache Vergrößerung)

Um die verschiedenen Bestandteile und Schichten der gegerbten, tierischen Haut für diese Arbeit klar zu definieren, sind diese in Abbildung 19 noch einmal benannt. Die Anfärbungen der Referenz und der mit verschiedenen Mitteln nachgefetteten Proben war erfolgreich. Trotzdem liess sich durch die Anfärbungen nicht feststellen, ob das angefärbte Fett vom Herstellungsprozess des Leders stammt oder von der Nachfettung des Probenmaterials. Besonders deutlich wird dieses, wenn zwecks Vergleich zusätzlich ein gänzlich ungefettetes Ziegenleder betrachtet wird (→Abb.20), an dem die Fettanfärbung deutlich sichtbar wird und eindeutige Schlüsse zulässt²⁰². Denn dort befinden sich die Fettanteile vor allem in der Papillarschicht und im unteren Teil der Retikularschicht zum beginnenden Fleisch hin. Bei den anderen Querschnitten zeigt sich über die ganze Schnittfläche eine Färbung, die keine Rückschlüsse zulässt, ob das angefärbte Fett vom Herstellungsprozess

²⁰² Das Ziegenleder wurde alaungegerbt und ist unzuggerichtet („wet white“), folglich ist es komplett ungefettet. Es wurde im Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen in Freiberg hergestellt.

her rührt oder von der Nachfettung her. Gleichzeitig ist die Anfärbung innerhalb eines Schnittes sehr inhomogen. Eine korrekte Aussage zu Penetrationstiefen der einzelnen Lederpflegemittel ist anhand dieser Methode demnach nicht möglich.

6.3 Modellversuch zum Penetrationsverhalten von Lederpflegemitteln

Bei den Anfärbungen des Probenleders stellte sich heraus, dass die ursprüngliche Fettung des Leders nicht von der konservatorischen Nachfettungsmassnahme zu unterscheiden war. Deswegen wurde das Probenleder für diesen Modellversuch zunächst entfettet und daraufhin nachgefettet²⁰³. Dieser Modellversuch entspricht zwar nicht den Bedingungen, die bei Konservierungsmassnahmen vorliegen, doch kann er trotzdem Aufschluss über die Unterschiede im Penetrationsverhalten der einzelnen Lederpflegemittel geben.

Zudem werden die entfetteten und später nachgefetteten Proben starker mechanischer Belastung unterzogen. Das in der Rasterlektronenmikroskopie beobachtete Verhalten der sich verkleinernden Faserzwischenräume soll näher untersucht werden. Es stellt sich die Frage, ob sich die Faserbündelzwischenräume durch mechanische Einwirkung wieder vergrössern.

Methode

Das Probenleder wurde 65 Stunden im Lösemittel Dichlormethan entfettet. Anschliessend wurde es circa 4 Stunden unter dem Abzug trocknen gelassen. Darauf folgend wurden die Proben mengenmässig korrekt nachgefettet. An dieser Stelle wurden aus Zeitgründen nur die Lederpflegemittel aus neuen Komponenten verwendet und untersucht. Die Proben wurden anschliessend wiederum circa 3 Stunden trocknen gelassen. Danach wurden die nachgefetteten Lederproben halbiert und die eine Hälfte der Proben massiv mechanisch behandelt. Die mechanische Einwirkung wurde durch 20maliges Ziehen über eine scharfe Kante jeweils von Narben- und Fleischseite ausgeübt. Einen Tag später wurden die Proben auf dem Gefriermikrotom geschnitten, am darauffolgenden Tag unter dem Mikroskop angefärbt und miteinander verglichen (→Parameter siehe „Methode“ in Kapitel 6.2).

²⁰³ Idee von Dr. Michael Meyer. Für den Modellversuch wurden die Proben der M_Reihe (→siehe Anhang S. VI) verwendet.

Auswertung

Es lässt sich feststellen, dass alle mechanisch behandelten Proben (→Abb.22, rechte Spalte) ein wesentlich lockereres Fasergefüge zeigen als die nicht mechanisch behandelten (→Abb.22, linke Spalte). Das ist besonders im Bereich der Narbenschicht auffällig. Dieses lockere Fasergefüge ist wichtig für die Flexibilität von Leder. Vermutlich kann im Rahmen einer Nachfettung eines historischen Leders die erneute Fasertrennung nicht mehr erreicht werden, denn historische Leder sind meist so brüchig, dass auf sie nicht stark mechanisch eingewirkt werden kann. Mechanische Einwirkung wäre aber nötig, um wieder ein lockeres und flexibles Fasergefüge herzustellen, wie auch in der Lederherstellung nach der Fettung.

Beim Vergleich der entfetteten, angefärbten Referenz (→ vgl. Abb.21 mit Abb.22) mit den nachgefetteten Lederproben ist zudem auffällig, dass keine der Proben eine ähnliche Fettverteilung zeigt wie die Referenz. Die Fettanfärbung der entfetteten Referenz (→Abb.21) weist die stärkste Rotfärbung in der Retikularschicht auf. Hingegen bei allen nachgefetteten Proben ist besonders auf dem Narben und in der Papillarschicht eine intensivere

Färbung zu erkennen, die auf eine höhere Fettkonzentration an diesen Stellen hinweist. Diese Bilder unterstützen die FT-IR-Resultate, die aussagen, dass in der Narbenschicht mehr Fett detektierbar ist als in der Fleischseite. Die Holländische Emulsion konnte das Probenleder am gleichmässigsten penetrieren, gefolgt vom Dressing nach FUCHS. Wird nur die Farbverteilung innerhalb einer Probe

berücksichtigt, penetrieren die Creme nach LARSEN und Cire 213 die Ledermatrix nicht vollständig, denn nur die Papillarschicht ist intensiv rot angefärbt. Dieses könnte auf den eher festen Aggregatzustand dieser Lederpflegemittel zurückzuführen sein.

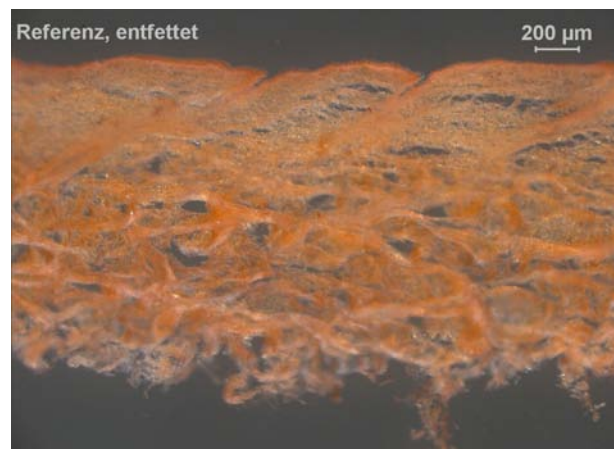


Abbildung 21: Fettanfärbung der entfetteten Referenz; in der Retikularschicht wurde deutlich mehr Fett angefärbt (Auflicht, 50fache Vergrößerung)

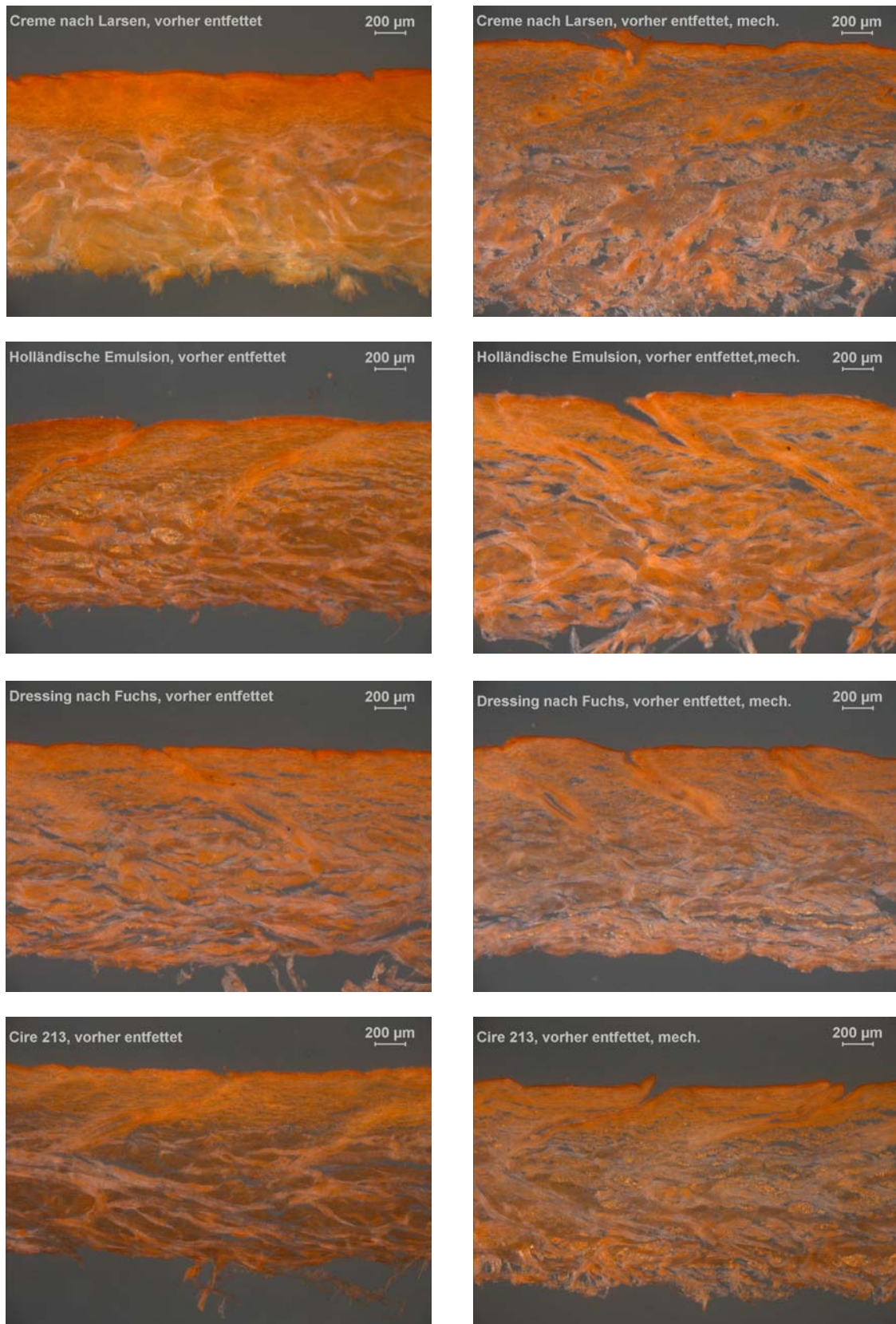


Abbildung 22: Linke Reihe: Anfärbungen des nachgefetteten Probenleders, das vor der Nachfettung entfettet wurde; Rechte Reihe: Proben, die zusätzlich einer mechanischen Behandlung unterzogen wurden (Auflicht, 50fache Vergrößerung)

Dieser Modellversuch unterstützt die FT-IR-Ergebnisse, dass Lederpflegemittel die Ledermatrix nicht gleichmässig penetrieren. Bei allen Proben ist eine erhöhte Fettkonzentration im Narben sichtbar. Gleichzeitig belegen die Fettanfärbungen, dass mechanische Einwirkung nach der Fettung für ein lockeres, flexibles Fasergefüge unabdingbar ist, aber im Falle der Nachfettung nicht zu einer homogenen Fettverteilung führt.

7 Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob und wie sich Lederpflegemittel im Laufe der Zeit chemisch verändern. Mit der gekoppelten Gaschromatographie - Massenspektrometrie (GC-MS)²⁰⁴ können mögliche chemische Veränderungen von Fetten in Lederpflegemitteln nachgewiesen werden.

7.1 Gaschromatographische Massenspektrometrie (GC-MS)

Durch die Kombination von Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) werden Stofftrennung und Identifikation, sowie die Möglichkeit der Quantifizierung miteinander verbunden.

Bei der GC wird eine Probe injiziert, verdampft und mit Hilfe eines Trägergases durch eine Trennsäule geleitet. In der Säule werden die Analyten entsprechend ihrer Flüchtigkeit verschieden stark zurückgehalten, leicht flüchtige Bestandteile passieren die chromatographische Säule schneller als schwer flüchtige²⁰⁵. Aufgrund der unterschiedlichen Retentionszeiten der zu analysierenden Verbindungen erfolgt eine Auftrennung des Stoffgemisches in Einzelkomponenten. Diese werden im MS detektiert. Durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl werden Moleküle und Atome ionisiert oder Moleküle in fragmentierte ionisierte Atome zerlegt. Im Massenanalysator werden diese Ionen aufgrund ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses mit Hilfe eines elektrischen oder magnetischen Feldes getrennt²⁰⁶. Die Anzahl der Ionen ist proportional zur Menge des Analyten. Die MS dient weiterhin der Identifikation unbekannter Substanzen. Jede Verbindung besitzt ein charakteristisches Fragmentmuster. Mit Hilfe von Datenbanken können somit aus den Massenspektren die einzelnen Verbindungen zugeordnet werden²⁰⁷.

²⁰⁴ Alle GC-MS-Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Dr. Bernd Matthes am Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen in Freiberg (Sachsen, Deutschland) Anfang Juni 2008 durchgeführt.

²⁰⁵ Eichinger 2004, S. 9

²⁰⁶ Matteini, Moles 1990, S. 117

²⁰⁷ Freundliche Mitteilung von Dr. Bernd Matthes vom 1.7.2008.

In der vorliegenden Arbeit sind vor allem die Verfahren der Thermodesorptions GC-MS und der Statischen Headspace GC-MS zum Einsatz gekommen. Diese Verfahren und die angewendeten Methoden werden im Folgenden erläutert.

7.1.1 Verfahren „Thermodesorption“

Beim Thermodesorptionsverfahren wird ein mit dem Analyten beladenes Adsorbens (z.B. Tenax²⁰⁸) oder eine Materialprobe thermisch behandelt. Die Analyten bzw. die flüchtigen Bestandteile der Materialprobe werden in einer Kühlfalle kryofokussiert und anschliessend durch Thermodesorption einer GC-MS-Analyse zugeführt. Die Lederpflegemittel und die Lederproben müssen dafür spezifisch aufbereitet werden.

Probenaufbereitung

Die Lederpflegemittel wurden nach Fettgehalt eingewogen, mit 500µl des Lösemittels Tert-Butyl-Methyl-Ether (TBME) versehen und in Lösung gebracht. Anschliessend wurde auf eine definierte Probenmenge im Verhältnis 1:1 das Derivatisierungsmittel Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) gegeben²⁰⁹. Das Derivatisierungsmittel TMSH methyliert alle fettähnlichen Komponenten in Lederpflegemitteln, zu denen auch Seifen und Emulgatoren gehören. Letztendlich sind nur die methylierten Komponenten durch GC-MS bestimmbar.

Von den unbehandelten und behandelten Lederproben wurde ein Extrakt hergestellt. Dazu wurden circa 60mg Lederprobe ebenfalls auf Fettgehalt hin eingewogen und in 500µl Salzsäure über 2 Stunden bei 105°C aufgelöst. Anschliessend wurden die Proben mit 600µl TBME versehen, 1 Stunde auf dem Rotator über Kopf bewegt und zentrifugiert bis eine Phasentrennung erreicht war. Aus der Lösemittelphase wurde danach eine definierte Menge der Probe entnommen und wiederum im Verhältnis 1:1 das Derivatisierungsmittel TMSH dazugegeben.

Von diesen so aufbereiteten Proben wurde auf das Tenax-Röhrchen 1µl/µg Fettgehalt der Probe aufgebracht und analysiert. Parallel dazu wurde eine Standardlösung als Bezug eingemessen. Die Standardlösung beinhaltet Tridecansäure in TBME mit der Konzentration 1mg/ml. Auch die Standardlösung wurde im Verhältnis 1:1 mit dem Derivatisierungsmittel TMSH versehen.

²⁰⁸ Markenname eines Polymers

²⁰⁹ TMSH wurde von der Firma Macherey-Nagel, Düren (Deutschland), bezogen.

Methode und Messparameter

Die Messmethode ist angelehnt an die Norm 278 des Verbands der Automobilindustrie, an die VDA 278. Eine Doppelbestimmung pro Probe ist aufgrund der Präzision der GC-MS ausreichend. Folgende Geräte und Parameter wurden für die Messungen verwendet:

Thermodesorptionseinheit:	TDS 2, Firma Gerstel
Gaschromatograph:	HP6890, Firma Hewlett Packard
Massenspektrometer:	MS5973, Firma Hewlett Packard
Säule:	Ultra 2
Trärgas:	Helium mit 1,3ml/min konstantem Fluss
Thermodesorption:	60 Kelvin pro Minute bis auf 280°C, 5 Minuten halten
Ofenprogramm:	2 Minuten bei 50°C, 25 Kelvin pro Minute bis auf 160°C, danach 10 Kelvin pro Minute bis auf 280°C, 30 Minuten halten

7.1.2 Verfahren „Statische Headspace“

Bei der Statischen Headspace werden die Emissionen einer Probe bei steigender Temperatur in einem geschlossenen Probenbehälter direkt über der Probe analysiert. Eine spezielle Probenaufbereitung ist daher nicht notwendig. Die benötigte Probenmenge liegt bei circa 100mg.

Methode und Messparameter

Diese Messmethode ist ebenfalls an eine Norm des Verbandes der Automobilindustrie angelehnt, an die VDA 277. Die Messparameter werden im Folgenden genannt:

Headspacebedingungen:	5 Stunden bei 120°C
Headspaceeinheit:	G1888, Firma Agilent
Gaschromatograph:	GC2010, Firma Shimadzu
Trärgas:	Helium, konstanter Druck bei 200 kPa
Detektion:	FID, MS QP2010plus, Firma Shimadzu
Säule:	Rtx volatiles
Ofenprogramm:	6 Minuten bei 40°C, 10 Kelvin pro Minute bis auf 275°C, dann Temperatur 20 Minuten halten

7.2 GC-MS der Lederpflegemittel

Die Lederpflegemittel aus neuen und alten Komponenten wurden mittels Thermo-desorptions-GC-MS (→Kap.7.1.1) analysiert. Neues Klauenöl von 2008 und altes Klauenöl von 1996 als Ausgangsprodukte für die Lederpflegemittel wurden mit der gleichen Methode ebenfalls untersucht.

Allgemeine Anmerkungen zur Auswertung

Die Analyse wurde ausschliesslich auf Fettsäuren standardisiert. Das heisst, andere in Lederpflegemitteln enthaltene Bestandteile können im Rahmen der hier vorliegenden GC-MS-Analysen zwar qualitativ nachgewiesen werden, jedoch nicht quantitativ bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden für die hier durchgeführten Auswertungen nur folgende, an dieser Stelle relevante Fettsäuren berücksichtigt:

Tabelle 13: Fettsäuren, die bei den vorliegenden GC-MS-Analysen quantifiziert wurden

Fettsäure	Struktur (Kettenlänge, Doppelbindungen)
Palmitinsäure	C 16, gesättigt
Stearinsäure	C 18, gesättigt
Linolsäure	C 18-2, doppelt ungesättigt
Ölsäure	C 18-1, einfach ungesättigt
Ölsäure-Isomer	C 18-1, einfach ungesättigt, verzweigtkettig

Ausserdem ist zu beachten, dass Seifen oder Emulgatoren in Lederpflegemitteln, meist sind diese Fettsäure-Anionen, bei diesen Analysen ebenfalls mit erfasst werden. Das Derivatisierungsmittel TMSH (→Kap.7.1.1) methyliert auch diese fettsäureähnlichen Verbindungen, die letztendlich in der insgesamt gemessenen Fettsäuresumme mit erfasst sind, aber nicht von den in Tabelle 13 genannten Fettsäuren zu unterscheiden sind. Mit Hilfe der durchgeführten Methode ist keine Unterscheidung zwischen Fettsäuren und Fettsäure-Anionen möglich.

Weiterhin werden für diese Untersuchungen in den Diagrammen keine Konfidenzintervalle angegeben, weil für alle vorliegenden Resultate Doppelbestimmungen durchgeführt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit waren mehrere Messungen einer Probe mittels GC-MS aus Zeitgründen nicht durchführbar. Demnach sollten die Resultate der hier vorliegenden Messungen als orientierende Messungen betrachtet werden und nicht als absolute Werte.

Auswertung Klauenöl

Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass in neuem und altem Klauenöl mit 10-15% wesentlich mehr Linolsäure, eine doppelt ungesättigte C18-2 Fettsäure, enthalten ist als in der Literatur mit 3% angegeben (→Abb.23). Zudem wird deutlich, dass es nicht möglich ist, neues und altes Klauenöl, was nicht aus derselben Produktionsreihe stammt, zu vergleichen, denn es handelt sich bei Klauenöl um ein tierisches, ständig in der Zusammensetzung variierendes Produkt. Diese Verschiedenheit des Produktes wird auch in den Chromatogrammen von neuem und altem Klauenöl sichtbar (→Abb.24).

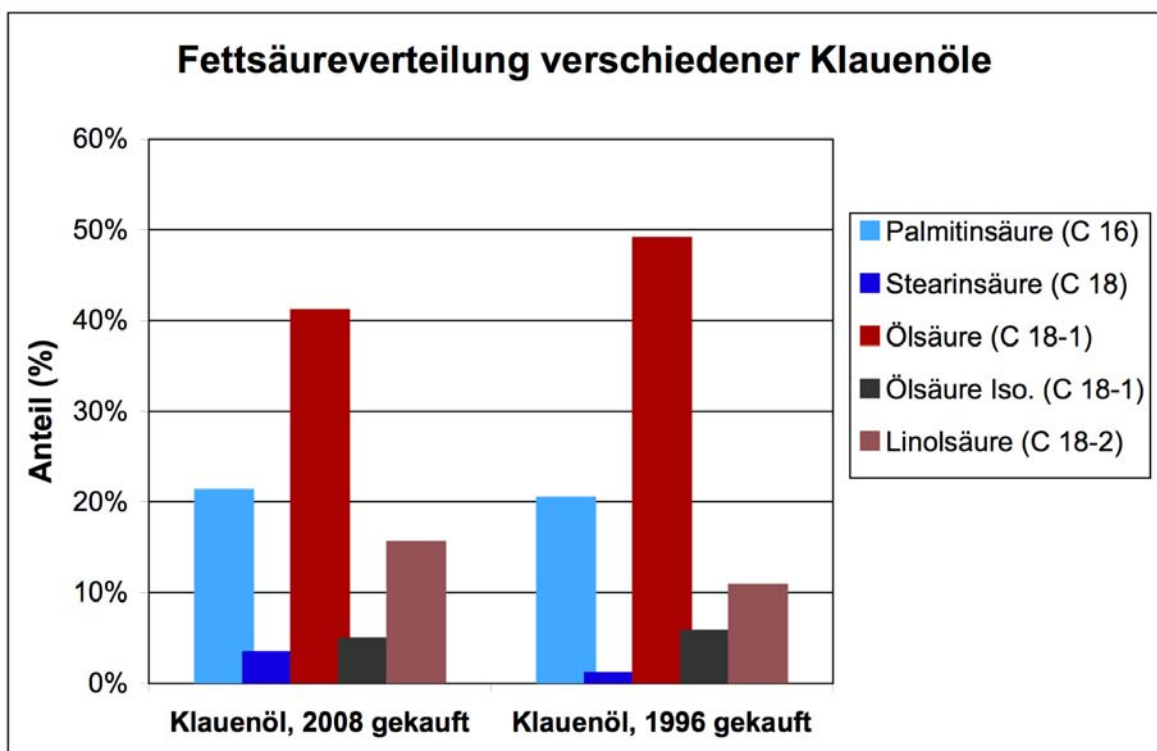


Abbildung 23: Fettsäureverteilung in Klauenöl von 1996 und 2008

Folglich kann keine Aussage darüber getroffen werden, welche Änderungen während der natürlichen Alterung aufgetreten sind, weil die exakte Zusammensetzung des Ausgangsprodukts von 1996 unbekannt ist. Demnach sind alle Lederpflegemittel neu und alt nicht miteinander vergleichbar. Aus diesem Grund wurde beschlossen die neuen Lederpflegemittel, aufgetragen auf Probenleder, massiver Licht- und Wärmeeinwirkung auszusetzen, um die klimatisch ungestressten nachgefetteten Lederproben mit den klimatisch gestressten nachgefetteten Lederproben vergleichen zu können. Zweck dieser Massnahme ist es, chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln auf Leder zu provozieren und eine Aussage über das Potential

der einzelnen Lederpflegemittel, sich chemisch zu verändern, treffen zu können (→Kap. 7.3).

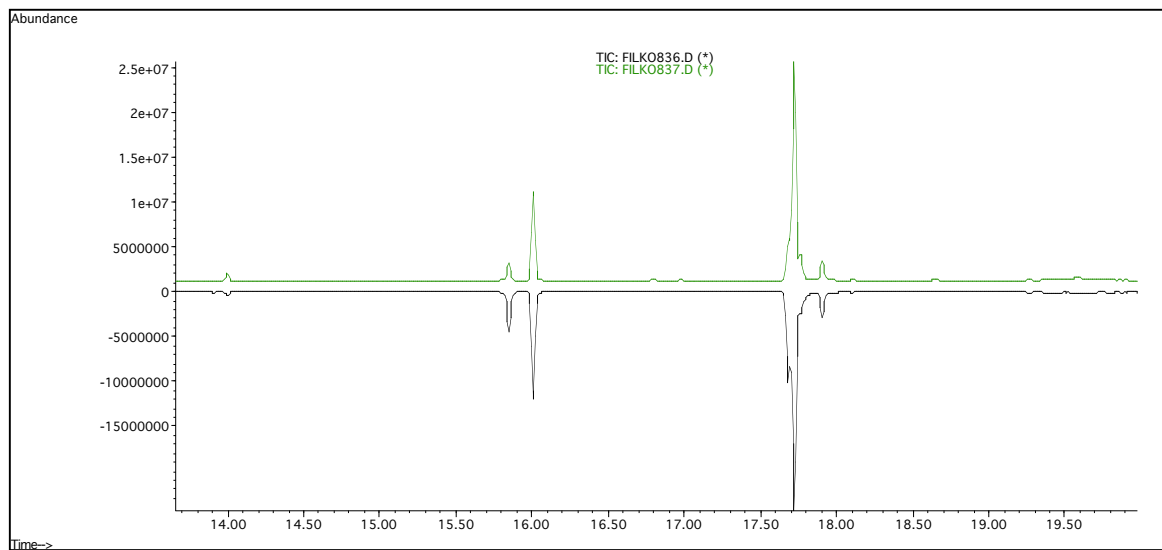


Abbildung 24: Chromatogramme von Klauenöl; oben Klauenöl von 2008, unten von 1996²¹⁰

Auswertung Cire 213

Einzig das Produkt Cire 213 scheint, 1999 sowie 2008 beschafft, vergleichbar, weil es sich um ein definiertes Produkt handelt. Qualitativ waren in den Chromatogrammen die Fettsäuren betreffend keine Unterschiede feststellbar (→Abb.25).

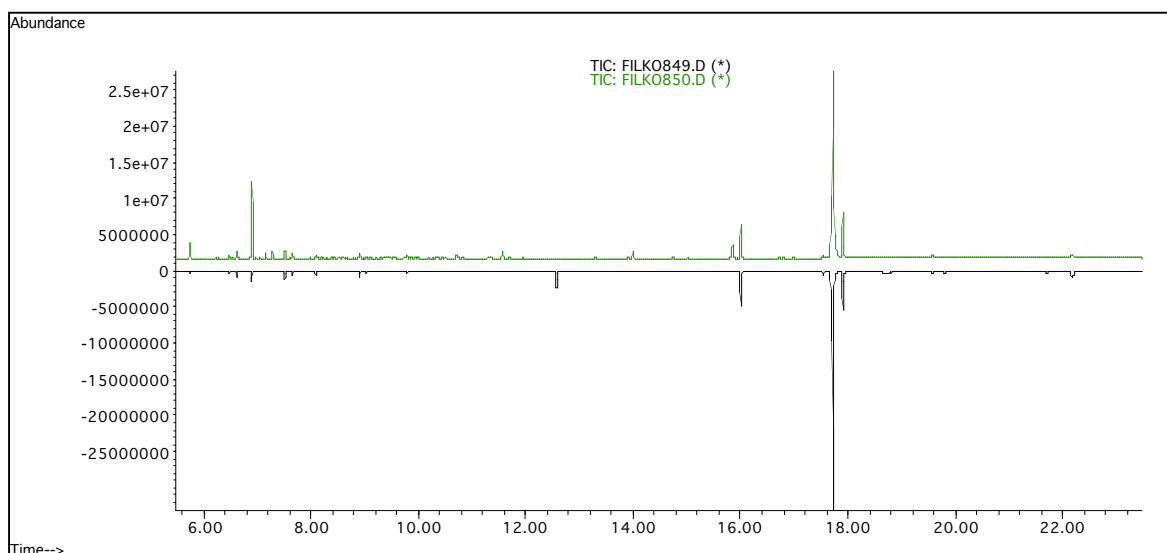


Abbildung 25: Chromatogramme von Cire 213; oben Cire 213 von 2008, unten von 1999

²¹⁰ Die genaue Auswertung der Daten kann in Tabelle H.A im Anhang Seite XLVII eingesehen werden.

In Cire 213 von 1999 wurde Butylhydroxytoluol (BHT) als Antioxidans nachgewiesen, in neuem Cire 213 von 2008 nicht. Dieses wiederum enthält das Fungizid Orthophenylphenol (OPP). Ebenfalls konnte eine schwefelhaltige Verbindung, Ethan,1,2-bis(methylthio), in beiden Cire Produkten nachgewiesen werden. Über die enthaltene Menge von BHT, OPP und der schwefelhaltigen Verbindung lässt sich keine Aussage treffen, da die Messmethode auf Fettsäuren kalibriert wurde.

Der Anteil ungesättigter Fettsäuren der beiden Produkte hat während der natürlichen Alterung merklich abgenommen (→Abb.26). Das kann als Indiz für eine Oxidation der ungesättigten Fettsäuren aufgefasst werden.

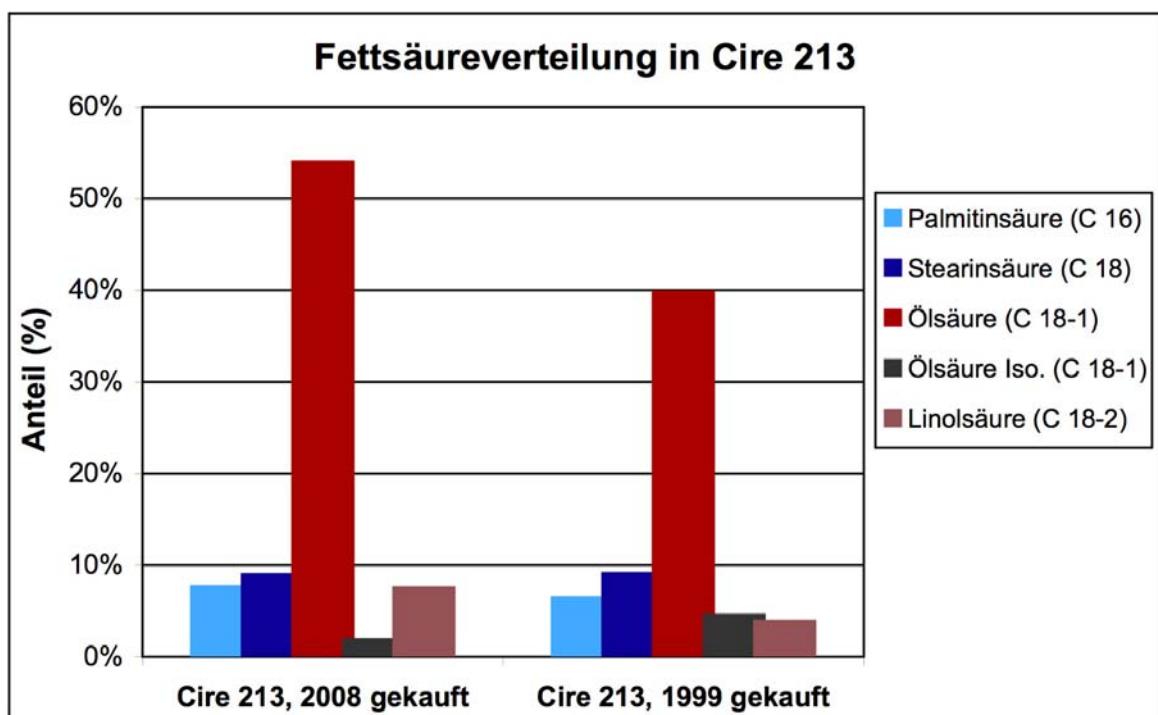


Abbildung 26: Fettsäureverteilung in Cire 213 von 2008 und 1999²¹¹

7.3 GC-MS der Lederpflegemittel auf Leder

Wie bereits in Kapitel 7.2 beschrieben, war es notwendig die nachgefetteten Lederproben mit massiver Licht- und Wärmeeinwirkung zu behandeln, um die Lederpflegemittel vor und nach dieser Behandlung miteinander vergleichen zu können. Anschliessend wurden die klimatisch ungestressten und gestressten Proben mittels Desorptions- und Headspace-GC-MS analysiert.

²¹¹ Die genaue Auswertung der Daten kann in Tabelle H.B im Anhang Seite XLVII eingesehen werden.

Licht- und Wärmeeinwirkung auf die Lederproben

Die Lederproben der Reihe G (→Anhang S. III) wurden halbiert und eine Probenhälfte in die Klimakammer gegeben, während die andere Hälfte im Raumklima aufbewahrt wurde. In der Klimakammer²¹² war die eine Hälfte der Proben für 100 Stunden unter Sauerstoffzufuhr folgenden Bedingungen ausgesetzt: 40% Relative Feuchte, 65°C Temperatur und Beleuchtung ab 320nm, mit einer Leistung von 80 w/qm²¹³. Nach der klimatischen Behandlung zeigten die Proben Farbveränderungen (→Abb.27).

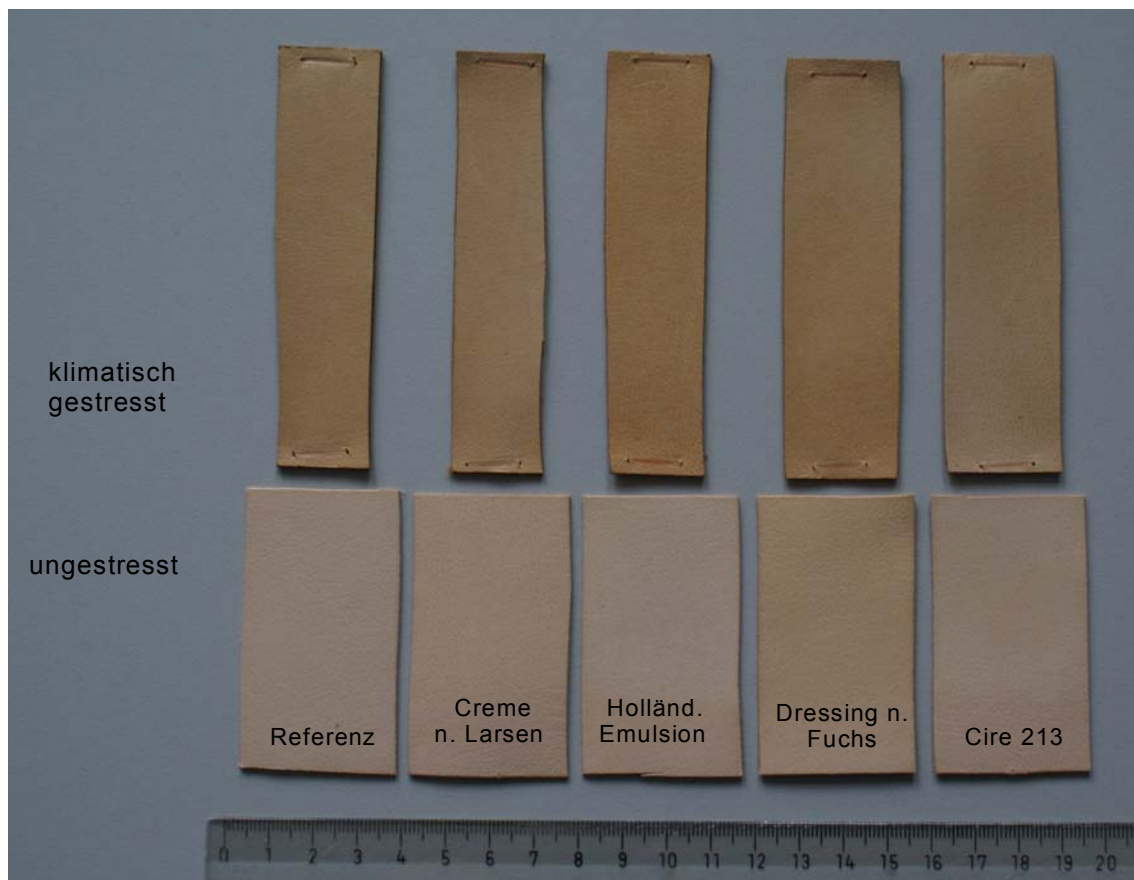


Abbildung 27: Klimatisch ungestresste und gestresste Proben im Vergleich

Besonders die mit Holländischer Emulsion und Dressing nach FUCHS nachgefetteten Proben zeigen nach der klimatischen Behandlung stärkere Farbveränderungen im Vergleich zu den anderen Proben.

²¹² Gerät: Xenotest Beta LM, Firma Atlas Material Testing Technology GmbH

²¹³ Die Bedingungen wurden mit Dr. Michaela Schröpfer und Dr. Bernd Matthes festgelegt.

Auswertung

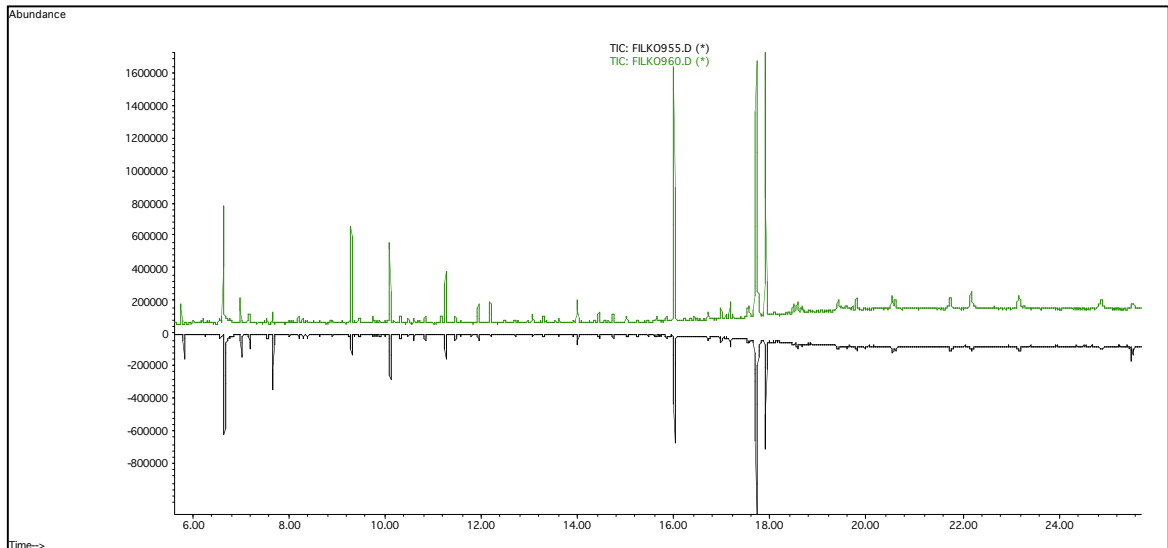


Abbildung 28: Vergleich der Chromatogramme der Lederproben, die mit Dressing nach FUCHS nachgefettet wurden; oben die klimatisch ungestresste, unten die klimatisch gestresste Probe

Bei dieser Auswertung der Desorptions GC-MS Messungen gelten die gleichen allgemeinen Anmerkungen, die bereits in Kapitel 7.2 beschrieben wurden. Es zeigte sich auch bei diesen Untersuchungen, dass die klimatisch gestressten Proben in den Chromatogrammen qualitativ keinen Unterschied zu den ungestressten aufwiesen. Als Beispiel werden hier die Chromatogramme der mit Dressing nach FUCHS nachgefetteten Proben gegeben (→Abb.28). Lediglich quantitativ war ein Unterschied zwischen den gestressten und ungestressten Proben messbar. Die ungesättigten Verbindungen der Fette nahmen von klimatisch ungestresst zu klimatisch gestresst hin ab, die gesättigten Verbindungen jedoch zu (→Abb.29). Dabei wurden wiederum nur C16, C18, C18-1, C18-1-Isomer und C18-2 Fettsäuren berücksichtigt.

Normalerweise würden kürzerkettige Reaktionsprodukte erwartet. Es war jedoch keine signifikante Zunahme dieser Reaktionsprodukte nachweisbar, sondern eine Zunahme der gesättigten, in der Kettenlänge den Edukten ähnlichen Produkten. Dieses Phänomen trat bei allen Lederpflegemitteln auf und konnte teilweise auch in einer zweiten Messung bestätigt werden. Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses Phänomen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Möglicherweise führte der hohe Luftwechsel während der Messung zu einem vollständigen Abtransport dieser kurz-kettigen, flüchtigen Substanzen aus dem Leder.

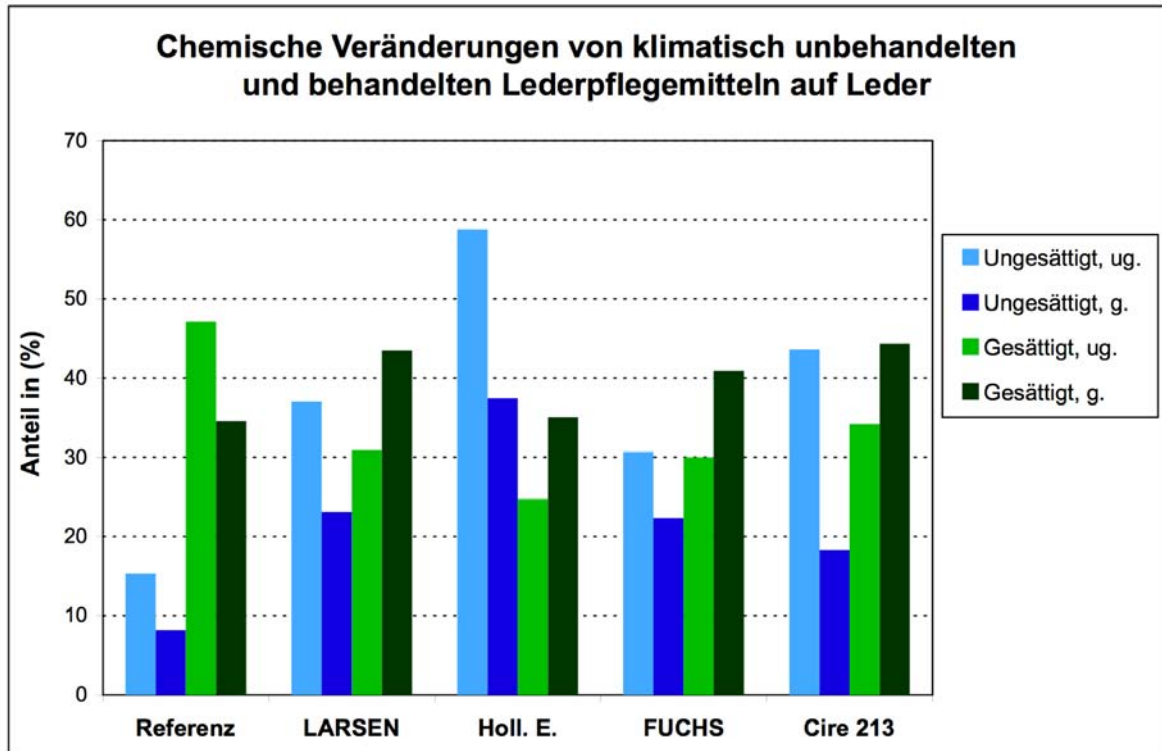


Abbildung 29: Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln auf Leder; klimatisch ungestresste und gestresste Lederproben im Vergleich (Resultate einer Messung; es wurden wiederum nur folgende Verbindungen berücksichtigt: C16, C18, C18-1, C18-1-Isomer, C18-2)²¹⁴

Alle Lederproben, klimatisch gestresst und ungestresst, wurden zusätzlich noch mit dem Verfahren der Headspace GC-MS (→Kap.7.1.2) analysiert, um zu überprüfen, ob tatsächlich keine qualitativen Unterschiede zwischen den Chromatogrammen vorliegen. Auch bei dieser Art der GC-MS-Analytik liessen sich keine qualitativen Änderungen in den Chromatogrammen nachweisen.

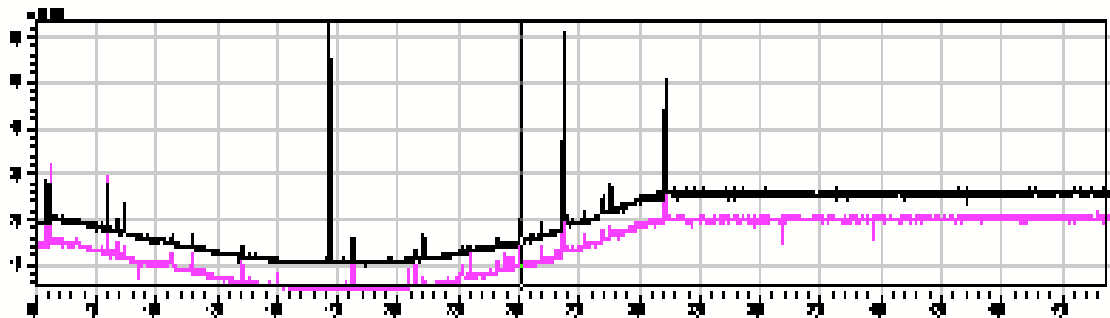


Abbildung 30: Vergleich von Chromatogrammen der mit Holländischer Emulsion behandelten Lederproben; Oben: Klimatisch ungestresste Lederprobe, Unten: Klimatisch gestresst (grosser Peak bei 175 in der oberen Kurve ist ein Artefakt der Säule)

²¹⁴ Die genaue Auswertung der Daten kann in den Tabellen H.C und H.D im Anhang Seite XLVII- XLVIII eingesehen werden.

Als Beispiel werden an dieser Stelle die Kurven von den mit Holländischer Emulsion nachgefetteten Lederproben, klimatisch gestresst und ungestresst gezeigt (→Abb.30). Die Positionen der einzelnen Peaks stimmen in beiden Kurven überein, unterscheiden sich jedoch teilweise mengenmässig.

Resümee

Zusammenfassend ergaben die GC-MS-Untersuchungen folgende Resultate: Erstens ist in den untersuchten Klauenölen mehr Linolsäure enthalten, als in der Literatur angegeben. Zweitens enthält Cire 213 Schwefelverbindungen, wobei über die Menge keine Aussage gemacht werden kann. Ebenso wurde in Cire das Antioxidationsmittel Butylhydroxytoluol durch das Fungizid Orthophenylphenol ersetzt. Während der Alterung von Cire 213 verringerte sich der Anteil von ungesättigten Fettsäuren am Gesamtfettsäuregehalt. Drittens konnte dieses auch im Vergleich von nachgefetteten klimatisch gestressten und ungestressten Lederproben festgestellt werden, jedoch nahmen zusätzlich die gesättigten Verbindungen zu. Bei den Messungen wurden die Fettsäuren C16, C18, C18-1, C18-1-Isomer und C18-2 berücksichtigt.

8 Resultate und Diskussion

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit drei zentralen Fragestellungen. Erstens: Wie verändern die untersuchten Lederpflegemittel Leder? Zweitens: Wie tief penetrieren diese Lederpflegemittel in die Ledermatrix, wenn sie von der Narbenseite her aufgetragen werden? Drittens: Welches von diesen Lederpflegemitteln verändert sich chemisch während klimatischem Stress am wenigsten? Im folgenden Kapitel werden die Resultate zu den einzelnen Fragestellungen dargelegt und diskutiert.

8.1 Veränderungen von Leder durch Lederpflegemittel

Die durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen, farbmtrischen Messungen, Schrumpfungstemperaturmessungen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Probenleders belegen, dass durch Lederpflegemittel grosse Veränderungen an Leder auftreten können. Diese Problematik ist sowohl aus der Restau-

rierungspraxis, als auch aus der Fachliteratur bekannt²¹⁵, wurde bisher jedoch nur unzureichend in Studien nachgewiesen.

Bereits bei den mikroskopischen Untersuchungen der Lederoberflächen zeigte sich, dass es durch Lederpflegemittel zu Glanz- und Farbveränderungen kommen kann. Mittels farbspektrometrischer Messungen wurde deutlich, dass alle untersuchten Lederpflegemittel wahrnehmbare Farbveränderungen hervorrufen. Besonders flüssigere Mittel, wie Emulsion oder Dressing, führten im Vergleich zu cremeartigen Lederpflegemitteln zu stärkeren Farbveränderungen (→Abb.12).

Diese Resultate bedeuten, dass mit jeder Nachfettungsbehandlung irreversibel in Originalsubstanz eingegriffen wird. Oft wird diese Massnahme mit dem Argument gerechtfertigt, dass sich die Ästhetik des Objektes durch eine Nachfettung verbessern würde. Trotzdem werden wichtige Eigenschaften eines Objektes, wie ursprüngliche Farbigkeit und Glanz, durch solch eine Massnahme nicht erhalten, sondern stark verändert. Demnach ist diese Konservierungsmassnahme nicht mit den ethischen Grundsätzen eines Konservators und Restaurators zu vereinbaren.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Schrumpfungstemperaturmessungen wiesen durchgängig eine leichte Erhöhung von ca. 0,6-3,3°C durch Lederpflegemittel nach (→Abb.13). Auffällig war, dass die flüssigeren Lederpflegemittel geringere Temperaturveränderungen hervorrufen. Bei Nachfettung mit festeren Lederpflegemitteln zeigten sich hingegen deutliche Zunahmen der Standardabweichungen und somit auch des Konfidenzintervalls. Dieses Phänomen weist auf eine grössere Inhomogenität des Leders in Folge einer Nachfettungsbehandlung hin. In einer Publikation von LARSEN²¹⁶ wurde ebenso eine leichte Erhöhung der Schrumpfungstemperatur durch Lederpflegemittel festgestellt. Standardabweichungen wurden in dieser Publikation nicht betrachtet. Somit war nicht nachvollziehbar, ob die bei LARSEN verwendeten Probenleder durch creme-artige Lederpflegemittel ebenfalls inhomogener geworden sind.

Generell ist eine korrekte Interpretation der Untersuchungsergebnisse von nachgefetteten Lederproben schwierig, weil die Fasern durch die Nachfettung hydrophob werden und das Medium Wasser abstossen. Demnach ist die Erhöhung der Schrumpfungstemperatur als Konsequenz der Messmethode im Medium Wasser zu sehen und nicht als Verbesserung der hydrothermalen Stabilität von Leder, wie bei

²¹⁵ Zum Beispiel: Bürger 1991, S. 86-89 und McCrady, Raphael 1993, S. 1-2

²¹⁶ Larsen et al. 1996d, S. 151-152

LARSEN²¹⁷ angenommen, denn Wasser kann die Fasern nach einer Nachfettung nicht mehr so schnell penetrieren, wie zuvor.

Dennoch ist feststellbar, dass creme-artige Lederpflegemittel für zusätzliche Inhomogenitäten im Leder verantwortlich sein können. Auch an dieser Stelle wird Originalsubstanz unwiederbringlich verändert. Dementgegen steht das Argument der geringen Schrumpfungstemperaturerhöhung der Leder durch alle Lederpflegemittel. Diese Erhöhung ist jedoch im vorliegenden Zusammenhang als Messfehler zu betrachten und nicht als Verbesserung der hydrothermalen Stabilität von Leder²¹⁸.

Die nachgefetteten Lederquerschnitte zeigten bei der REM-Untersuchung im Vergleich zur unbehandelten Referenz kleinere Faserzwischenräume (→Abb.14). Dieses war ausschliesslich im Bereich des Narbens und in der Papillarschicht zu beobachten. Eine mögliche Interpretation ist, dass sich die durch die Nachfettung eingebrachten Fettstoffe in den Faserzwischenräumen befinden und die Faserbündelabstände deswegen kleiner wirken. Weiterhin wäre denkbar, dass der gesamte Faserverbund durch die kleineren Zwischenräume unflexibler ist. Starke mechanische Einwirkung wäre notwendig, um die Fettstoffe tiefer in die Faserbündel einzubringen und das Materialgefüge zu lockern. Diese Massnahme ist bei historischen Ledern nicht anwendbar, da die Leder viel zu fragil sind. In der Lederherstellung wird nach jedem Fettungsprozess starke mechanische Belastung eingesetzt. Die Wichtigkeit dieser Massnahme zur erneuten Faserbündeltrennung und Flexibilisierung des Materialgefüges wird in Publikationen von GUTTERRES SOARES²¹⁹ und LIU²²⁰ eindeutig beschrieben und wird in dieser Arbeit in einem Modellversuch (→Kap.6.3) thematisiert.

Zudem kann vermutet werden, dass das Schadensbild des Abplatzens der Narbenschicht besonders in mechanisch beanspruchten Bereichen von Ledereinbänden, zum Beispiel dem festen Rücken oder den Gelenken, auf dieses Phänomen zurückzuführen ist. Durch das Verengen der Faserbündelzwischenräume im Bereich der Narben- und Papillarschicht wäre denkbar, dass sich eine Art „Sollbruchstelle“ zwischen der dichteren Papillarschicht und der lockereren Retikularschicht bildet. Bei mechanischer Belastung können Spannungen in den unterschiedlichen Materialgefügen entstehen, die das Abplatzen der Narbenschicht begünstigen.

²¹⁷ Larsen 1996a, S.175

²¹⁸ Larsen 1996a, S. 175

²¹⁹ Gutterres Soares 2001

²²⁰ Liu et al. 2007, S. 196

Diese Annahme bedeutet für die Konservierungs- und Restaurierungspraxis, dass mit jeder Nachfettung das Abplatzen der Narbenschicht begünstigt wird, was wiederum der Berufsethik von Konservatoren und Restauratoren widerspricht.

Abschliessend ist zu sagen, dass keines der untersuchten Lederpflegemittel empfohlen werden kann. Die creme-artigen Lederpflegemittel zeigen zwar geringere Farbveränderungen von Leder, führen aber gleichzeitig zu einer grösseren Inhomogenität des Leders. Die flüssigeren Lederpflegemittel weisen ein homogeneres Ergebnis bei den Schrumpfungstemperaturmessungen auf, neigen aber zu wesentlich stärkeren Farbveränderungen. Zudem deuten die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen auf eine irreversible Verdichtung des Fasergefüges im nachgefetteten, oberen Bereich des Leders hin. Damit genügt keines der getesteten Lederpflegemittel in den oben genannten Aspekten konservatorischen-restauratorischen Anforderungen. Zudem lassen sich keine stichhaltigen Argumente finden, die ein Anwenden von Lederpflegemitteln trotz aller Nachteile rechtfertigen. Die Risiken von Nachfettungsmassnahmen sind den Analysen zu Folge höher einzuschätzen, als ihr nicht nachgewiesener Nutzen.

8.2 Penetration von Lederpflegemitteln

Mittels FT-IR-Spektroskopie, Fettanfärbungen von Gefriermikrotomschnitten und einem Modellversuch wurde nachgewiesen, dass die von der Narbenseite aufgetragenen Lederpflegemittel die Ledermatrix nicht vollständig und homogen penetriert haben. Auf dem Fachgebiet der Konservierung und Restaurierung wurde bisher keine Literatur zu dieser Fragestellung publiziert. In der Lederherstellung ist ein Fetten nur von der Narbenseite her unüblich, weshalb aus diesem Fachgebiet ebenfalls keine Literatur vorliegt.

Bei den FT-IR-Untersuchungen war auf der nachgefetteten Narbenseite deutlich mehr Fett nachweisbar als auf der unbehandelten Fleischseite (→Abb.15-18). Demnach haben alle verwendeten Lederpflegemittel, unabhängig von ihrem Aggregatzustand, die Ledermatrix nicht vollständig penetriert. Dennoch ist in der Restaurierungspraxis, zum Beispiel bei Bucheinbänden, nur ein Nachfetten von der Narbenseite her möglich.

Das Schmieren des Materialgefüges ist jedoch ein Hauptargument von Konservatoren und Restauratoren für den Einsatz von Lederpflegemitteln. In der Lederherstellung wird die Schmierwirkung durch einen Lickerfettungsprozess im

Fass und unter massiver mechanischer Einwirkung erreicht. Derartige Behandlungen sind bei historischen Ledern nicht ohne Schäden durchführbar. Folglich kann mit einer Nachfettungsbehandlung von der Narbenseite her keine gleichmässige Schmierung des Materialgefüges erreicht werden. Demnach ist das Anwenden von Lederpflegemitteln zum Schmieren des Materialgefüges kritisch zu betrachten.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Penetrationstiefen von einzelnen Lederpflegemitteln ist die GC-MS-Analytik. Dafür sollte das Leder mit dem Gefriermikrotom in horizontale Schichten geschnitten und deren Fettanteile mit Hilfe der GC-MS ermittelt werden. Diese Untersuchungen waren im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit nicht durchführbar.

Die Fettanfärbungen von Gefriermikrotomquerschnitten des Probenleders mit dem Farbstoff SudanIII ergaben nicht die erhofften Resultate (→Abb.20). Ursache dafür war, dass im Probenleder von der Herstellung schon Fettstoffe vorhanden sind, die nicht von den Fetten unterschieden werden können, die von einer Nachfettung stammen.

Um die Penetrationstiefen dennoch zu untersuchen, wurde in einem Modellversuch Probenleder zunächst entfettet und anschliessend nachgefettet. Danach erfolgten erneut Fettanfärbungen der Lederquerschnitte. Aufgrund des Modellversuchs konnte durch die stark rote Anfärbung eine höhere Fettkonzentration im Bereich des Narbens bei allen nachgefetteten Lederproben vermutet werden (→Abb.22). Diese Annahme unterstützt die Resultate der FT-IR-Untersuchungen, mit denen ebenso mehr Fett in der Narbenschicht nachgewiesen wurde. Gleichzeitig liess sich feststellen, dass sich die creme-artigen Lederpflegemittel im Vergleich zu den flüssigeren ungleichmässiger im Leder verteilten. Sie lagerten sich eher im Bereich der Narben- und Papillarschicht ab und penetrierten nicht vollständig.

Das im REM sichtbare Phänomen des Verdichtens der Faserabstände durch Lederpflegemittel wurde mit weiteren Resultaten untermauert. Zu diesem Zweck wurden die Lederproben des Modellversuchs nach der Nachfettung massiv mechanisch behandelt. Bei allen mechanisch behandelten Lederproben liess sich an den Querschnitten beobachten, dass sich die Faserbündelzwischenräume im Bereich der Narben- und Papillarschicht vergrösserten. Demnach ist mechanische Einwirkung für ein erneutes Lockern und Flexibilisieren des Fasergefüges unerlässlich (→Abb.22). Eine homogenere Fettverteilung war indes nach der mechanischen Behandlung nicht feststellbar.

Ebenfalls zu vermuten ist, dass ein mit Lösemittel entfettetes Leder keinesfalls dem originalen Material entspricht, das Konservatoren und Restauratoren vorliegt. Mit Lösemittel behandelte Leder sind dehydriert, versprödet und stark flüssigkeitsaufnehmend. Wenn in derartig saugendem Material keine homogene Nachfettung erzielt werden kann, scheint sie für historische Leder ebenso fragwürdig.

Für die Konservierungs- und Restaurierungspraxis bedeuten diese Untersuchungen, dass eine homogene Nachfettung von Leder von der Narbenseite her nicht erreicht werden kann. Demnach kann durch die getesteten Lederpflegemittel keine gleichmässige Schmierung des Materialgefüges erzielt werden. Das ist unabhängig vom Lederpflegemittel, denn bei allen war eine grössere Fettkonzentration im Bereich des Narbens nachweisbar. Generell wird Lederpflegemitteln eine Barrierewirkung gegen Schadgase zugeschrieben²²¹, doch kommen in Archivräumen meist Schadgasfilter zum Einsatz, die diese Problematik relativieren. Werden zusätzlich die Farbveränderungen, Schrumpfungstemperaturinhomogenitäten und Verdichtungen der Faserbündelzwischenräume unter ethischen Gesichtspunkten betrachtet, sind konservatorische und restauratorische Nachfettungsmassnahmen generell überdenkenswert.

8.3 Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln

Mögliche chemische Veränderungen von Lederpflegeprodukten wurden mittels gaschromatographischer Massenspektrometrie nachgewiesen. Dabei handelt es sich lediglich um orientierende, halbquantitative Messungen.

Zur GC-MS von Lederpflegemitteln liegt nahezu keine Literatur vor. Deshalb können die Ergebnisse der Arbeit nicht mit anderen Studien und Untersuchungen verglichen und diskutiert werden.

Fehlerbetrachtung und Grenzen des GC-MS-Verfahrens

Die Messergebnisse des GC-MS-Verfahrens sind von mehreren Faktoren abhängig: Erstens können nur Substanzen charakterisiert werden, die in die Gasphase übergegangen sind. Zweitens ist die Probenaufbereitung der Fettkomponenten von Leder eine weitere Fehlerquelle, denn es kann nur das gemessen werden, was aus dem Leder extrahiert wurde. Diesbezüglich wurde von VAN BOS, WOUTERS und OOSTVOGELS die Soxhlet-Fettextraktionsmethode mit der GC-MS-Methode

quantitativ verglichen, wobei im Vergleich die Resultate beider Methoden übereinstimmt haben sollen²²². Drittens ist die Fettmenge einer Nachfettung im Vergleich zum restlichen Material eher gering und mittels MS entsprechend schwieriger zu detektieren. Viertens handelt es sich bei Lederpflegemitteln um komplexe Mischungen meist natürlicher Komponenten, die in sich stark variieren. Beim Betrachten der vorliegenden Untersuchungsergebnisse sollten diese Faktoren berücksichtigt werden.

Problematisch bei jeder Fettanalytik von nachgefettetem Leder erweist sich, dass die Unterscheidung von während der Herstellung eingebrachten Fettstoffen und durch die Nachfettung eingebrachten Fettstoffen nicht möglich ist. Bei den vorliegenden Untersuchungen stand zum Vergleich eine Referenzprobe zur Verfügung. In der Restaurierungspraxis wird eine Identifikation von spezifischen Lederpflegemitteln auf historischen Ledern mittels GC-MS nicht möglich sein, weil die entsprechende Referenz fehlt.

Verschiedene Klauenöle

Klauenöle verschiedener Produktionschargen, vermutlich auch andere natürliche Fettstoffe, sind untereinander nicht vergleichbar, da ihre Zusammensetzung variiert (→Abb.23). Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln können daher nur an ein- und demselben Produkt während einer Alterung nachgewiesen werden. Dennoch wurde in Klauenöl wesentlich mehr Linolsäure nachgewiesen als in der Literatur angegeben (→Abb.23). LANGE²²³ sieht Linolsäure als „Kettenstarter“ für eine Oxidationsreaktion von Ölsäure.

Für die Anwendung von Lederpflegemitteln aus natürlichen, variierenden Rohstoffen, wie zum Beispiel Klauenöl und Lanolin, bedeutet dies, dass für Nachfettungen Produkte zum Einsatz kommen, deren Zusammensetzung nicht genau definiert ist. Somit ist das Ausmass der möglichen folgenden Degradationsprozesse dieser Materialien nicht abzuschätzen. Wird besonders die in Klauenöl enthaltene Linolsäure betrachtet, spielt es eine erhebliche Rolle, ob Lederpflegemittel einen kleineren oder grösseren Anteil dieses „Kettenstarters“ für Oxidationsreaktionen enthalten. Es ist fraglich, ob solche undefinierten Materialien für Konservierungsmassnahmen eingesetzt werden sollten.

²²¹ Larsen 1996a, S. 175

²²² Van Bos, Wouters, Oostvogels 1996, S. 100

²²³ Lange 1976, S. 304

Verschiedene Cire 213 Produkte

Die vergleichenden Analysen des Cire 213 Produktes von 1999 und 2008 zeigten, dass die Antioxidans Butylhydroxytoluol durch das Fungizid Orthophenylphenol ersetzt wurde. Gleichzeitig war bei diesem definierten Produkt während der natürlichen Alterung eine deutliche Abnahme der ungesättigten Verbindungen nachweisbar (→Abb.26). Die gesättigten Fettsäureanteile, welche sich nur auf die Fettsäuren C16, C18, C18-1, C18-1-Isomer und C18-2 beziehen, blieben unverändert.

Weiterhin wurden Schwefelverbindungen in Cire 213 detektiert, wobei mittels auf Fettsäuren standardisierter GC-MS keine Aussage über die enthaltene Schwefelmenge gemacht werden kann. Um die Schwefelverbindungen quantitativ zu bestimmen, müsste weitere Analytik durchgeführt werden.

Problematisch ist, dass weder die Alterungsbeständigkeit von Butylhydroxytoluol noch von Orthophenylphenol in diesem Materialverbund bekannt ist. Zudem weisen die verringerten Anteile der ungesättigten Fettsäuren während der Alterung auf eine Oxidation hin. Demnach ist anzunehmen, dass dieses Lederpflegemittel nicht alterungsstabil ist und Degradationsprozessen unterliegt. Ebenso sind Schwefelanteile in Lederpflegemitteln nicht wünschenswert, da sie die saure Hydrolyse von Leder begünstigen können. Für Konservatoren und Restauratoren stellt sich die Frage, ob derartige Produkte überhaupt als Restaurierungsmaterial geeignet sind.

Klimatisch ungestresste und gestresste nachgefettete Lederproben

Bei den klimatisch gestressten, nachgefetteten Lederproben, deren C16, C18, C18-1, C18-1-Isomer und C18-2 Fettsäuren vor und nach dem klimatischen Stress bestimmt wurden, zeigte sich, dass sich die Anteile der ungesättigten Fettsäuren verringerten (→Abb.29). LANGE kam in seiner Studie zu einem ähnlichen Ergebnis²²⁴. In seinen Untersuchungen verringerten sich Öl- und Linolsäureanteil auf Leder im Laufe der Zeit. Bereits fünf Tage nach dem Aufbringen des Fettes auf Leder konnte keine Linolsäure mehr detektiert werden. LANGE wies zusätzlich Azelain- und Pelargonsäure nach, die auf eine oxidative Fettsäureveränderung von Linol- bzw. Ölsäure schliessen lassen.

Dies war in den hier durchgeführten Untersuchungen mit beiden GC-MS-Verfahren nicht der Fall. Die der Theorie nach erwarteten kürzerkettigen Degradationsprodukte, wie Azelain- oder Pelargonsäure, konnten mittels GC-MS nicht nachgewiesen werden. Es ist zu vermuten, dass kürzerkettige, leichter flüchtige Carbonsäuren

²²⁴ Lange 1976, S. 304

bereits während des klimatischen Stresses aus dem Leder hinausdiffundiert sind und deswegen nicht mehr detektierbar waren. LANGE²²⁵ stellte zudem fest, dass die Oxidation der Fettsäuren massgeblich von der grossen Oberfläche des Materials Leder vorangetrieben wird, was die Vermutung der hinausdiffundierten, kürzerkettigen Carbonsäuren zusätzlich untermauert.

Eine Zunahme der gesättigten Fettsäureanteile bei allen nachgefetteten Lederproben im Vergleich zur unbehandelten Referenz hat LANGE nicht beobachtet. In seiner Studie wurden lediglich Fettsäuren gaschromatographisch charakterisiert. Deshalb kann vermutet werden, dass die hier vorliegende Zunahme der gesättigten Fettsäureanteile einerseits wahrscheinlich auf die wachsartigen Komponenten in Lederpflegemitteln, andererseits auf den Materialverbund Leder-Lederpflegemittel zurückzuführen ist. Diese Interpretation wäre vor allem schlüssig, wenn während des Fettungsprozesses bei der Lederherstellung des Probenleders keine wachsartigen Komponenten verwendet wurden, denn bei der nicht nachgefetteten Referenzprobe war keine Zunahme der gesättigten Verbindungen nachweisbar. Gleichzeitig bleiben die gesättigten Fettsäureanteile in Cire 213 während der natürlichen Alterung konstant. Deswegen kann vermutet werden, dass vor allem im Leder eine Ursache für dieses Phänomen zu sehen ist oder in den Unterschieden von einer natürlichen Alterung zu klimatischem Stress.

Dies bedeutet für die Restaurierungspraxis, dass bis heute Konservierungsmaterialien eingesetzt werden, deren Alterungsverhalten nur unzureichend geklärt ist. Mögliche Folgen für Objekte sind aufgrund des geringen Kenntnisstandes von Degradationsprozessen der Lederpflegemittel bisher nicht absehbar. Deswegen sollten diese Konservierungsmaterialien nicht mehr zum Einsatz kommen, bis sie ganzheitlich untersucht sind.

In einer weiteren Studie von CALNAN wurde Leder mit Klauenöl künstlich gealtert²²⁶. Dabei stiegen die Ölsäureanteile bei höherer und wechselnder relativer Feuchte im Vergleich zur Referenzprobe. CALNAN schliesst aus seinen Untersuchungen, dass mit Klauenöl behandelte Lederproben bei hoher oder wechselnder Luftfeuchte die Tendenz haben, sich stärker chemisch zu verändern, als in niedriger relativer Feuchte.

Der Einfluss von klimatischem Stress auf Lederpflegemittel konnte auch in dieser Arbeit nachgewiesen werden. Bei CALNAN wurden wechselnde oder sehr hohe

²²⁵ Lange 1976, S. 304

²²⁶ Alterungsbedingungen: 30% r.F. bei 40°C; 80% r.F. bei 40°C und 30-80% wechselnd r.F. bei 40°C (Cal-

relative Feuchteparameter gewählt, hingegen in den hier vorliegenden Untersuchungen hohe Temperatur und Lichteinwirkung, die dennoch zu einer starken chemischen Veränderung der nachgefetteten Lederproben führte.

Dennoch können die chemischen Veränderungen der klimatisch gestressten Lederproben nicht auf eine natürliche Alterung der Proben übertragen werden. Sie geben lediglich Aufschluss über das Potential chemischer Veränderungen von Lederpflegemitteln bei diesen spezifischen klimatischen Bedingungen.

Weitere Untersuchungen

Weitere Analysen an entfettetem und dann nachgefettetem Leder wären wünschenswert, um nur die chemischen Veränderungen von Lederpflegemitteln untersuchen zu können. Wichtig wäre zudem, in nachfolgenden Untersuchungen das Verhalten der wachsartigen Komponenten von Lederpflegemitteln zu analysieren. Das wäre mittels auf Wachs standardisierter GC-MS möglich. Im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit waren diese zusätzlichen Analysen nicht durchführbar.

Resümee

Die untersuchten Lederproben wurden durch Lederpflegemittel massgeblich verändert. Neben massiven Glanz- und Farbveränderungen des Leders war eine Zunahme der Schrumpfungstemperatur und somit der Inhomogenität des Leders durch creme-artige Lederpflegemittel nachweisbar. REM-Untersuchungen belegten Verengungen der Faserbündelzwischenräume, was schlimmstenfalls zum Verlust von Originalsubstanz führen kann. Es konnte ausserdem mittels FT-IR-Analysen festgestellt werden, dass eine gleichmässige Penetration der hier untersuchten Lederpflegemittel ausgeschlossen ist. Somit kann eine homogene Schmierung des Materialgefüges nicht erreicht werden. Zudem wurde in einem Modellversuch belegt, dass mechanische Einwirkung unerlässlich ist, um das durch die Nachfettung veränderte Ledergefüge wieder zu lockern. Ausserdem war feststellbar, dass nicht definierte, stark variierende Materialien für Konservierungszwecke verwendet werden, deren Degradationsprozesse nur unzureichend untersucht sind.

Werden alle diese Argumente betrachtet, sollten die hier untersuchten Lederpflegemittel, wie auch Lederpflegemittel mit ähnlichen Fettungskomponenten, vorerst

nicht mehr zum Einsatz in Konservierung und Restaurierung kommen, bis alle offenen Fragen geklärt sind.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die zentrale Fragestellung der Arbeit, ob Lederpflegemittel in der Konservierung und Restaurierung eingesetzt werden sollten, muss nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen folgendermassen beantwortet werden: Vorerst sollten die hier untersuchten Lederpflegemittel und Lederpflegemittel mit ähnlichen Materialien nicht mehr für Nachfettungen verwendet werden, bis alle offenen Fragen geklärt sind. Einige dieser Fragen sind: Was geschieht bei einer natürlichen Alterung genau in Lederpflegemitteln? Diffundieren kürzerkettige Degradationsprodukte der Lederpflegemittel aus dem Leder hinaus? Wie verhalten sich Konservierungsmittel, wie zum Beispiel Orthophenylphenol, in Lederpflegemitteln und Leder? Die genannten Fragen belegen den grossen Forschungsbedarf zu diesem Thema.

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zu dieser Problematik. Im theoretischen Teil der Arbeit wurde der Aufbau und die Degradation von vegetabil gegerbtem Leder behandelt. Es wurde deutlich, dass der Degradationsprozess der Oxidation von Leder, der in der Konservierung und Restaurierung mehrfach publiziert wurde, von Lederwissenschaftlern bis heute noch nicht nachgewiesen wurde. Weiterhin wurden die in der Arbeit zu untersuchenden Lederpflegemittelrezepturen der Creme nach LARSEN, Holländischen Emulsion, Dressing nach FUCHS und Cire 213 genannt. Deren Materialität, sowie die Degradationsprozesse der Fettstoffe wurden dargelegt. Der Theorie nach zeigt sich eine Degradation von Fetten vor allem in einer Verringerung ihrer ungesättigten Anteile und im Vorliegen von kürzerkettigen Reaktionsprodukten.

Ausserdem wurden Fettungs- und Lederpflegemittel im Material Leder eingehend betrachtet, wobei die Einflussfaktoren auf eine Fettung diskutiert wurden. Es wurde deutlich, dass in der Lederherstellung Leder im feuchten Zustand unter mechanischer Einwirkung gefettet wird, was in der Konservierung und Restaurierung nicht möglich ist. Zudem wurde eine mögliche gerbende Wirkung von Fettstoffen und das Anbinden der Fette an die Lederfasern erörtert. Beide Aspekte sind bis heute unzureichend untersucht.

Für den praktischen Teil der Arbeit wurde auf die Probenherstellung eingegangen. Das verwendete Restaurierleder wurde analysiert und es ergab sich, dass das Probenleder keinesfalls den Anforderungen an ein Restaurierleder gerecht wird. Es wurde die Lederpflegemittelherstellung und deren Auftragsart und Auftragsmenge auf das Probenleder beschrieben.

Dem praktischen Teil der Arbeit lagen drei zentrale Fragestellungen zu Grunde. Erstens: Wie verändern die untersuchten Lederpflegemittel Leder? Durch mikroskopische Untersuchungen und farbspektrometrische Messungen wurden die massiven Farbveränderungen durch Lederpflegemittel charakterisiert. Schrumpfungstemperaturmessungen deuten auf eine Erhöhung der Inhomogenität im Leder durch das Verwenden von creme-artigen Lederpflegemitteln hin. Durch REM-Untersuchungen wurde eine Verengung der Faserbündelzwischenräume in nachgefetteten Bereichen aufgezeigt. Es kann vermutet werden, dass durch dieses Phänomen Spannungen zwischen Papillar- und Retikularschicht im Leder auftreten können, die letztendlich zum Abplatzen der Narbenschicht in mechanisch beanspruchten Bereichen führen. Das ist ein häufig beobachtetes Schadensbild an nachgefetteten Ledereinbänden.

Zweitens: Wie tief penetrieren diese Lederpflegemittel in die Ledermatrix, wenn sie von der Narbenseite her aufgetragen werden? FT-IR-Untersuchungen wiesen eine grössere Fettkonzentration auf der nachgefetteten Narbenseite im Vergleich zur Fleischseite nach. Auch die Fettanfärbungen zeigten eine ungleiche und nicht vollständige Penetration aller Lederpflegemittel. Der Modellversuch belegte zudem, dass eine mechanische Einwirkung nach einer Nachfettungsbehandlung notwendig ist, um das Fasergefüge zu lockern und zu flexibilisieren.

Drittens: Welches von diesen Lederpflegemitteln verändert sich chemisch während klimatischem Stress am wenigsten? Es erwies sich, dass sich die ungesättigten Fettsäureanteile aller Lederpflegemittel während des klimatischen Stresses verringerten. Gleichzeitig vergrösserten sich die gesättigten Anteile. Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses Phänomen konnte im zeitlichen Rahmen dieser Diplomarbeit nicht gefunden werden. Zusätzlich wurde offenbar, dass sich nur identische Produkte oder Fette einer HerstellungschARGE vergleichen lassen, da ihre Zusammensetzung andernfalls zu stark variiert.

Werden diese Resultate betrachtet, ist es fraglich, ob Lederpflegemittel in Zukunft eingesetzt werden sollten. Es ist nicht ausreichend geklärt, welche Folgen durch

die Verwendung von Lederpflegemitteln zukünftig auftreten können. Deswegen sollte jegliche Nachfettungsmassnahme kritisch hinterfragt werden.

Wünschenswert wäre, weitere GC-MS-Analysen durchzuführen. Diese sollten an nachgefetteten, unter Archivbedingungen natürlich gealterten Ledern vorgenommen werden. Das Lederpflegemittel, der Zeitpunkt der Nachfettung und die Auftragsmenge sollten bekannt sein, um zu aussagekräftigen Resultaten zu gelangen.

10 Literatur

ANDÉS, Louis Edgar (1906): *Die Fabrikation der Stiefelwichse und der Leder-Konservierungsmittel*. 2.Aufl. Wien und Leipzig: Hartleben's

ARNI, Arnold (2003): *Grundkurs Chemie II – Organische Chemie für Fachunterricht und Selbststudium*. 3.Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag

BANSA, Helmut (1981): Bemerkungen und Beobachtungen zur Lederpflege. In: *Restauro*. Maltechnik 2. 87.Jahrgang. München: Callwey

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE DE FRANCE (2003): *L'Entretien du cuir*. http://www.bnf.fr/pages/infopro/conservation/pdf/Entretien_cuir.pdf. Zuletzt besucht: 11.3.2008

BICKLEY, J.C. (1991): Vegetable Tannins. In: *Leather – Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Centre. Northamptonshire England: Printhaüs. S.16-23

BLASCHKE, Kristina (2006): *Schrumpftemperaturmessungen von Leder mit Ts-MHT und DSC – Einrichten der DSC-Messung von Leder an der HKB*. Seminararbeit, Hochschule der Künste Bern

BLASCHKE, Kristina (2007): *Ein Schadensbild an Ledereinbänden durch Lederpflegemittel? – Überlegungen zur Entfernung einer Oberflächenbehandlung*. Semesterarbeit, Hochschule der Künste Bern

BRITISH LIBRARY (1984): *The Conservation of Bookbinding Leather – A report prepared by the British Leather Manufacturers' Research Association for the British Library*.

BROCKHAUS (1998): *Der Brockhaus in 15 Bänden*. Bd.4 und Bd.8. Leipzig: F.A. Brockhaus

BÜRGER, Ulrike (1991): Eine Zusammenfassung der Literatur auf Probleme der Lederpflege in Bibliotheken und Archiven. In: *ARBIDO-Spécial*. 6 (1991). S.86-89

CALNAN, Christopher (1991): Ageing of vegetable tanned leather in response to variations in climatic conditions. In: *Leather – Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Centre. Northamptonshire England: Printhaüs. S.41-50

CALNAN, Christopher; CHAHINE, Claire (1996): Physical Testing. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.121-127

CHAHINE, Claire (1991): Acidic deterioration of vegetable tanned leather. In: *Leather – Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Centre. Northamptonshire England: Printhaüs. S.75-79

CHAHINE, Claire; ROTTIER, Christine (1996a): Artificial Aeging. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.33-38

CHAHINE, Claire; ROTTIER, Christine (1996b): DSC Measurement. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.129-143

COVINGTON, A.D. (2006): The chemistry of tanning materials. In: *Conservation of leather and related materials*. (Hrsg. Marion Kite, Roy Thomson). Oxford: Butterworth-Heinemann. S.22-35

DEASY, Clara L. (1967): Degradation of collagen by metal-ion – hydrogen peroxide systems – 1. Evidence for a free radical-catalyzed depolymerization mechanism. In: *Journal of the American Leather Chemist's Association (JALCA)*. 62(4). S.258-269

DEUTSCHE LANOLINGESELLSCHAFT (2008): *Beschaffenheit von Rohwollfett (zentrifugiertes Neutralwollfett)*. <http://www.lanolin.de/auswahl.htm?lanolin.htm>. Zuletzt besucht: 21.02.2008

DIRKSEN, Vicki (1997): The degradation and conservation of leather. In: *Journal of Conservation & Museum Studies*. No.3, November 1997. S.1-10. <http://www.jcms.ucl.ac.uk/issue3/dirkсен.html>. Zuletzt besucht: 11.2.2008

E.C.C.O. (2003): *Professional Guidelines II – Code of Ethics*. <http://www.encore-edu.org/encore/DesktopDefault.aspx?tabindex=1&tabid=171>. Zuletzt besucht: 27.2.2008

EICHINGER, Hans M. (2004): *Gaschromatographie und Lipidanalytik*. Skript zum Studiengang Ernährungswissenschaften des Zentralinstitutes für Ernährungs- und Lebensmittel-forschung der Technischen Universität München.

FLORIAN, Mary-Lou E. (2006): The mechanisms of deterioration in leather. In: *Conservation of leather and related materials*. (Hrsg. Marion Kite, Roy Thomson). Oxford: Butterworth-Heinemann. S.36-57

FRANKEL, E.N. (1985): Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. In: *Progress Lipid Research*. Vol. 23. S.197-221. Amsterdam: Elsevier

FRANZKE, Claus (1996): *Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 3.Aufl. Hamburg: Behr's Verlag

FUCHS, Robert (2005): New trends in the care of leather and parchment. In: *Care and conservation of manuscripts*. 8. Seminar held at the University of Copenhagen, 16.-17.Oct. 2003. Museum Tusculanum Press 2005. S.260-268

GERLACH, Dieter (1984): *Botanische Mikrotechnik – Eine Einführung*. 3.Aufl. Stuttgart: Georg Thieme

GIOVANNINI, Andrea (2004): *De Tutela Librorum – Die Erhaltung von Büchern und Archivalien*. 3.Aufl. Genève: ies éditions

GLÖCKNER, Wolfgang (1992): *Abiturwissen Chemie*. Augsburg: Weltbild

GNAMM, Hellmut (1943): *Die Fettstoffe des Gerbers*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft

GRUBER, Helen A.; MELLON, Edward F. (1975): Oxidation Products of Amino Acids and Collagen. In: *Analytical Biochemistry*. 66. S.78-86

GUNSTONE, Frank D. (2004): *The Chemistry of Oils and Fats – Sources, Composition, Properties and Use*. Oxford: Blackwell

GUTTERRES SOARES, Mariliz (2001): *Über die Wechselwirkungen von Sulfosuccinaten mit gegerbtem Kollagen – Ein Beitrag zu den Grundlagen der Lederfettung*. Dissertation an der Fakultät für Chemie und Physik der Technischen Universität der Bergakademie Freiberg und am Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen Freiberg

HAINES, Betty (1991): Natural Aeging of Leather in Libraries. In: *Leather – Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Centre. Northamptonshire England: Printhaüs. S.66-74

HAINES, Betty (2002): *Surface Coatings For Binding Leathers*. The Leather Conservation Centre. Northampton

HAINES, Betty (2006a): Collagen: the leathermaking protein. In: *Conservation of leather and related materials*. (Hrsg. Marion Kite, Roy Thomson). Oxford: Butterworth-Heinemann. S.4-10

HAINES, Betty (2006b): The fibre structure of leather . In: *Conservation of leather and related materials*. (Hrsg. Marion Kite, Roy Thomson). Oxford: Butterworth-Heinemann. S.11-21

HEGENAUER, Hans (2001): *Fachkunde für Leder verarbeitende Berufe*. 8.Aufl. Essen: Heyer

HERFELD, Hans (1990): Die tierische Haut. In: In: *Bibliothek des Leders*. (Hrsg. Hans Herfeld). Bd.1. Frankfurt a. M.: Umschau

HOLLSTEIN, Martin (1987): Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung. In: *Bibliothek des Leders*. (Hrsg. Hans Herfeld). Bd.4. Frankfurt a. M.: Umschau

JABLONSKI, Ludwig (1936): *Das Leder - Seine Herstellung und Beurteilung*. 2.Aufl. Berlin: Atlas

KADMER, Erich H. (1949): Fettöle, Wachse, Harze und ihre Verarbeitungsprodukte. In: *Bücher der Technik* (Hrsg. Dr.-Ing. Alfred Kuhlenkamp). 2.Aufl. Wissenschaftliche Verlagsanstalt K.G. Hannover, Wolfenbütteler Verlagsanstalt G.M.B.H. Wolfenbüttel

KITE, Marion; THOMSON, Roy (Hrsg.)(2006): *Conservation of leather and related materials*. Oxford: Butterworth Heinemann

KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK (2008): *Conservation of Leather..*
<http://www.kb.nl/cons/leather/chapter5-en.html>. Zuletzt besucht: 28.2.2008

KÜHN, Hermann (1988): Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel. In: *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken 1 – Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei*. 2. Aufl. Stuttgart: Philipp Reclam jun. S.7-54

KÜNTZEL, A. (1943): *Gerbereichemisches Taschenbuch*. 5.Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff

LANDMANN, A.W. (1991): Lubricants. In: *Leather – Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Centre. Northamptonshire England: Printhaüs. S.29-33

LANGE, Joachim (1976): Gaschromatographische Untersuchungen über natürliche Lederfettungsmittel, ihre Veränderungen im Leder und ihren Einfluß auf bestimmte Lederfehler. In: *Leder- und Häutemarkt mit Gerbereiwissenschaft und Praxis*. Nr. 29, 28.Jahrgang. S.297-309. Frankfurt a.M.

LANGE, Joachim (1982): Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederfehler, -lagerung und -pflege. In: *Bibliothek des Leders*. Bd.10. Frankfurt a. M.: Umschau Verlag

LARSEN, René (1996a): General Discussion. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.167-186

LARSEN, René; VEST, Marie; POULSEN, Dorte; KEJSER, Ulla; JENSEN, Arne (1996b): Amino Acid Analysis. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.39-52

LARSEN, René; WOUTERS, Jan; CHAHINE, Claire; CALNAN, Christopher (1996c): Conservation Treatments. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.13-15

LARSEN, René; VEST, Marie; VESTERGAARD POULSEN, Dorte; KEJSER, Ulla (1996d): Determination of Hydrothermal Stability by the Micro Hot Table Method. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.145-165

LEATHER CONSERVATION CENTRE (1981): *The fibre structure of leather*. Northampton

LEATHER CONSERVATION CENTRE (1982): *Leather Conservation – A current survey*. Northampton & London: Pisces Press

LIU, Cheng-Kung; LATONA, N.P.; DIMAIO, G.; COOKE, P. (2007): Milling effects on mechanical behaviours of leather. In: *Journal of the American Leather Chemist's Association (JALCA)*. Vol.102. S.191-197

LOEWE, Hermann (1959): *Einführung in die chemische Technologie der Lederherstellung*. Darmstadt: Roether Verlag

MATTEINI, Mauro; MOLES, Arcangelo (1990): *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*. München: Callwey

MCCRADY, Ellen; RAPHAEL, Toby (1993): Leather dressing: to dress or not to dress. In: *Pamphlet. Conserve o gram*, 9/1. United States. National Park service 1993. <http://www.cr.nps.gov/museum/publications/conservrogram/09-01.pdf>. Zuletzt besucht: 3.3.2008

MCLEAN, William (1996): *Leather „Bloom“ – Causes and Remedies*. Autumn 1996, Vol.2. S.1-2. <http://www.hewit.com/sd2-bloom.htm>. Zuletzt besucht: 11.2.2008

MILLS, John S.; WHITE, Raymond (1994): *The Organic Chemistry Of Museum Objects*. 2.Aufl. Oxford: Butterworth Heinemann

NEUMÜLLER, Otto-Albrecht (1987): *Römpps Chemie Lexikon*. Bd.5: Pl-S. 8.Aufl. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung

NICOLAUS, Knut (2001): *Handbuch der Gemälderestaurierung*. Köln: Könemann

PAULIGK, K. (1973): *Lederherstellung*. Leipzig: Fachbuchverlag

RAPHAEL, Toby J. (1993): The Care of Leather and Skin Products: A curatorial guide. In: *Leather Conservation News*. Volume 9, 1993. S.1-15

ROMEIS, Benno (1948): *Mikroskopische Technik*. 15.Aufl. München: R. Oldenbourg

SCHMITZLER, Werner (1998): Konservierende Behandlung von Ledereinbänden. In: *Arbeitsblätter der NRW-Papierrestauratoren*. Heft 6/1998. S.39-44

SCHÖPEL, Heinz (1957): *Lederkunde*. 2.Aufl. Stuttgart: B.G. Teubner Verlagsgesellschaft

SHARPHOUSE, J.H. (1985): Theory and Practice of Modern Chamois Leather Production. In: *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 69(2). S.29-43

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. (1996): *Instrumentelle Analytik – Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Berlin: Springer Verlag

SOEST, Hendricus A. B.; STAMBOLOV, Todor; HALLEBEEK, Peter B. (1984): Die Konservierung von Leder. In: *Maltechnik Restauro*. Teil 1: 91,2 (1985). S.49-54. Teil 2: 91,3 (1985). S.57-65. München: Callwey

STATHER, Fritz (1948): *Gerbereichemie und Gerbereitechnologie*. Berlin: Akademie

THOMSON, Roy (2006): Testing leathers and related materials. In: *Conservation of leather and related materials*. (Hrsg. Marion Kite, Roy Thomson). Oxford: Butterworth-Heinemann. S.58-65

THORSTENSEN, Thomas C. (1993): *Practical Leather Technology*. 4.Aufl. Malabar, Florida, USA: Krieger Publishing Company

VAN BOS, Marina; WOUTERS, Jan; OOSTVOGELS, An (1996): Quantitative and Qualitative Determination of Extractable Fat from Vegetable Tanned Leather by GC-MS. In: *ENVIRONMENT Leather Project – Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage, Research Report No.6, EV5V-CT94-0514. S.95-101

VÖLZ, Hans G. (1990): *Industrielle Farbprüfung – Grundlagen und Methoden*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH Verlag

WATERER, John (1972): *John Waterer's guide to leather conservation and restoration*. (Hrsg. Museum of Leathercraft Northampton). London: Bell & Sons

WIKIPEDIA (2008): *Sorbitan monostearate*.

http://en.wikipedia.org/wiki/Sorbitan_monostearate. Zuletzt besucht am 10.4.2008.

WOLFRAMM, C.P.; IANCU, C.; HEIDEMANN, E. (1972): Über die Veränderungen, welche Kollagen bei der Behandlung mit Oxidationsmitteln erleidet. In: *Das Leder*. 23, 11. S.233-240

WOLFRAMM, C.P.; IANCU, C.; HEIDEMANN, E. (1976): Die Veränderungen des Kollagens bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, 2. Mitteilung. In: *Das Leder*. 27, 11. S.185-197

YUSUPOVA, M.V. (1979): Conservation and Softening of Leather in Book Bindings. In: *Restaurator*. 3/1979. Copenhagen: Munksgaard. S.91-100

ZHANG, Wenhua; SHI, Bi; SHI, Jeff (2007): A theoretical study on autoxidation of unsaturated fatty acids and antioxidant activity of phenolic compounds. In: *Journal of the American Leather Chemist's Association (JALCA)*. Vol.102. S.99-105

11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Histologischer Aufbau von ungegerbter Tierhaut	8
Abb. 2:	Chemische Struktur der Aminosäuren Glycin, Prolin und Hydroxyprolin.....	9
Abb. 3:	Einfache, rechtsgedrehte α -Helix; Linksgewundene Tripelhelix	9
Abb. 4:	Anbinden der vegetabilen Gerbstoffe an die α -Helix durch H-Brücken.....	10
Abb. 5:	Prozess der sauren Hydrolyse an Kollagen	11
Abb. 6:	Spaltung der Polypeptide durch Radikale	12
Abb. 7:	Chemische Struktur des Palmitinsäuremyricylesters.....	17
Abb. 8:	Primäre Oxidationsprozesse der Ölsäure	21
Abb. 9:	Flexibilität von verschiedenen Narbenschichten	28
Abb.10:	Flexibilität von beschichteten und unbeschichteten Narbenschichten	29
Abb.11:	Vergleich zweier Lederoberflächen.....	40
Abb.12:	L*a*b*-Werte verschiedener Lederproben	42
Abb.13:	Schrumpfungstemperaturen der Lederproben von der Narbenseite	45
Abb.14:	REM-Aufnahmen von Querschnitten des Probenleders	48
Abb.15:	FT-IR Spektren der Narbenseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit neuen Fettungskomponenten.....	51
Abb.16:	FT-IR Spektren der Fleischseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit neuen Fettungskomponenten.....	52
Abb.17:	FT-IR Spektren der Narbenseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit alten Fettungskomponenten.....	53
Abb.18:	FT-IR Spektren der Fleischseiten der Lederproben mit verschiedenen Lederpflegemitteln mit alten Fettungskomponenten.....	53
Abb.19:	30 μ m dicker, ungefärbter Gefriermikrotomschnitt des Probenleders	55
Abb. 20:	Fettanfärbungen der Lederproben	56
Abb. 21:	Fettanfärbung der entfetteten Referenz.....	58
Abb. 22:	Anfärbungen des nachgefetteten Probenleders, das vor der Nachfettung entfettet und zusätzlich mechanisch behandelt wurde	59
Abb. 23:	Fettsäureverteilung in Klauenöl von 1996 und 2008	64
Abb. 24:	Chromatogramme von verschiedenen Klauenölen	65
Abb. 25:	Chromatogramme von verschiedenen Cire 213 Produkten	65

Abb. 26: Fettsäureverteilung in Cire 213 von 2008 und 1999.....	66
Abb. 27: Fettsäurevergleich der klimatisch ungestressten und gestressten Proben	67
Abb. 28: Vergleich der Chromatogramme von mit Dressing nach FUCHS nachgefetteten Lederproben klimatisch ungestresst und gestresst	68
Abb. 29: Chemische Veränderungen von Lederpflegemitteln auf Leder	69
Abb. 30: Vergleich von Chromatogrammen der mit Holländischer Emulsion behandelten Lederproben klimatisch ungestresst und gestresst	69

12 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Rezeptempfehlung von LARSEN	13
Tab. 2: Holländische Fettemulsion	14
Tab. 3: Lederdressing nach FUCHS	14
Tab. 4: Cire 213 („cire“ franz. = Wachs)	14
Tab. 5: Zusammensetzung von Klauenöl.....	15
Tab. 6: Zusammensetzung von Lanolin	16
Tab. 7: Zusammensetzung von Bienenwachs	17
Tab. 8: Reaktionsschritte der Autoxidation ungesättigter Verbindungen	20
Tab. 9: Verschiedene Fettungsmethoden, ihr Fettgehalt und Vorgehen	27
Tab. 10: Formel zum Errechnen der benötigten Fettmenge eines degradierten Leders nach Trockengewicht desselben	32
Tab. 11: Resultate der farbmétrischen Messungen.....	43
Tab. 12: Resultate der Schrumpfungstemperaturmessungen.....	46
Tab. 13: Durch die GC-MS-Analysen quantifizierte Fettsäuren	63

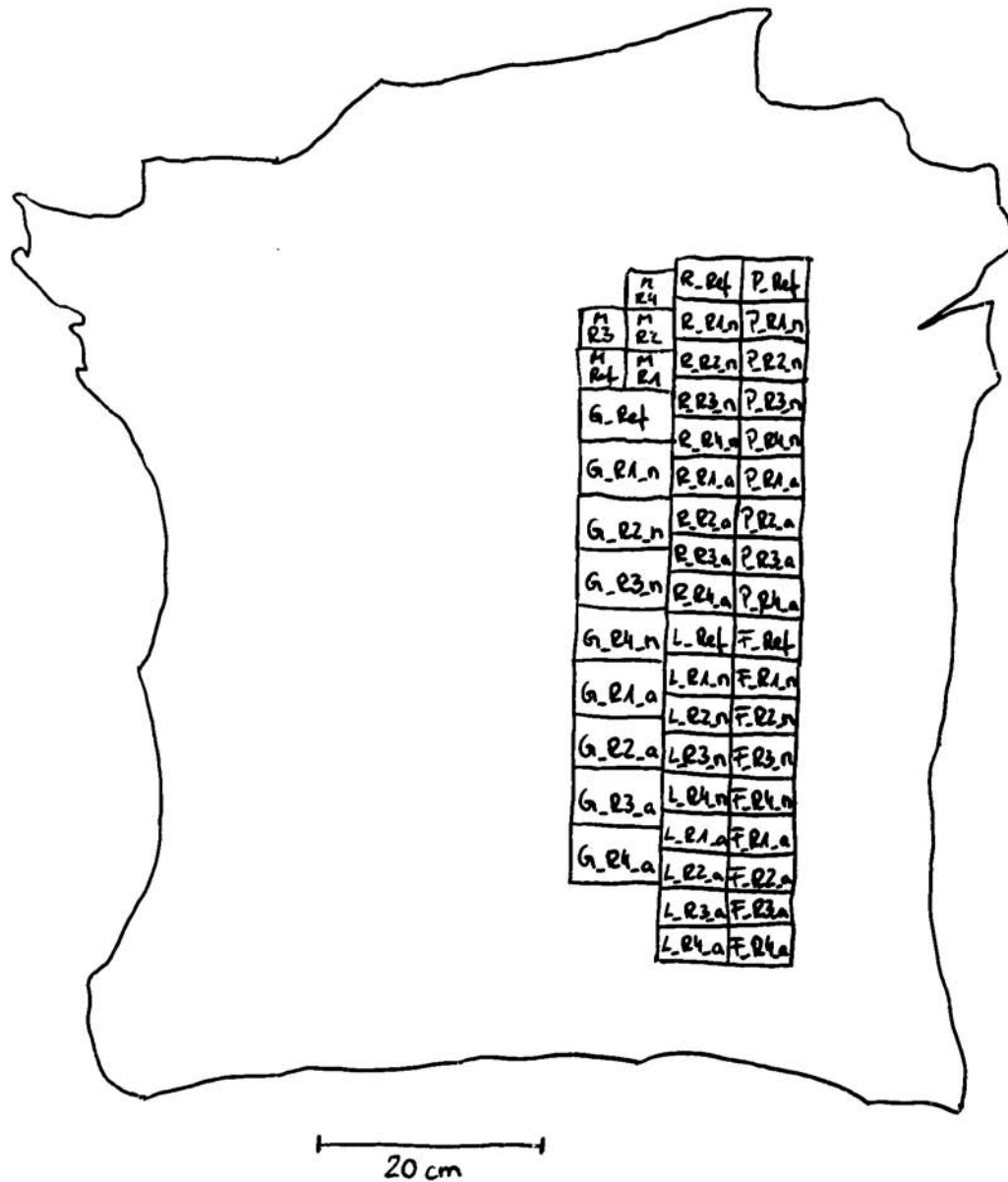
13 Anhang

INHALTSVERZEICHNIS DES ANHANGS

A. Probenvorbereitung.....	III
A.A Lage der verschiedenen Proben in der Lederhaut	III
A.B Errechnen der aufzutragenden Fettmenge nach SOEST, STAMBOLOV und HALLEBEEK.....	IV
A.C Verzeichnis der Proben und der durchgeführten Analysen	IV
B. Auflichtmikroskopische Untersuchungen	VII
C. Farbspektrometrische Messungen.....	XVI
C.A Statistische Auswertung der farbspektrometrischen Messungen	XVI
C.B Technische Spezifikationen des Messgerätes	XIX
D. Statistische Auswertung der Schrumpfungstemperaturmessungen	XXI
E. Rasterelektronenmikroskopie.....	XXIII
F. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR).....	XXXII
F.A FT-IR-Spektren der Narbenseiten.....	XXXII
F.B FT-IR-Spektren der Fleischseiten	XXXVI
G. Fettanfärbungen an Gefriermikrotomschnitten von Leder.....	XLI
H. Gaschromatographische Massenspektrometrie (GC-MS).....	XLVII
H.A Fettsäureverteilung in verschiedenen Klauenölen	XLVII
H.B Fettsäureverteilung in verschiedenen Cire 213	XLVII
H.C Verteilung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in klimatisch ungestressten und gestressten nachgefetteten Lederproben	XLVII
H.D Fettsäureverteilung in klimatisch gestressten und ungestressten nachgefetteten Lederproben.....	XLVIII
I. SELBSTÄNDIGKEITS-ERKLÄRUNG.....	XLIX

A. Probenvorbereitung

A.A Lage der Lederproben in der Haut



A.B Errechnen der aufzutragenden Fettmenge nach SOEST, STAMBOLOV und HALLEBEEK

- Fettmenge nach Formel von SOEST, STAMBOLOV und HALLEBEEK (→Tab.9) errechnet
- Fettgehalte der angewendeten Lederpflegemittel: Creme nach Larsen = 100%, Holländische Emulsion = 10%, Dressing nach Fuchs = 6% Fett, Cire 213 = ca. 25% Fett)

Rechenbeispiel:

$$\frac{X (5 - Y)}{Z} = \text{aufzutragende Fettmenge}$$

5 = Zahl des zu erreichenden Fettgehaltes in Gewichtsprozent

X = Trockengewicht des Leders in g (hier 1,35 g)

Y = eigentlicher Fettgehalt des Leders in Gewichtsprozent
(bei allen Proben geschätzt ca. 1,5%)

Z = Fettgehalt des Lederpflegemittels in Gewichtsprozent
(hier Creme nach Larsen, also 100%)

$$\frac{1,35\text{g} (5\% - 1,5\%)}{100\%} = \text{aufzutragende Fettmenge}$$

Aufzutragende Fettmenge = **0,04725g**

A.C Verzeichnis der Proben und der durchgeführten Analysen

Proben für mikroskopische Untersuchungen:

Probe	Proben- menge	Fettmenge	Gewicht n. Fetten	Rezeptur
L_Ref	1,35 g			keine
L_R1_neu	1,35 g	0,04725 g	1,35 g	Creme nach Larsen neu
L_R2_neu	1,35 g	0,4725 g	1,39 g	Holländ. Emulsion neu
L_R3_neu	1,32 g	0,77 g	1,37 g	Dressing nach Fuchs neu
L_R4_neu	1,37 g	0,1918 g	1,37 g	Cire 213 neu
L_R1_alt	1,36 g	0,0476 g	1,36 g	Creme nach Larsen alt
L_R2_alt	1,39 g	0,4865 g	1,41 g	Holländ. Emulsion alt
L_R3_alt	1,45 g	0,85 g	1,45 g	Dressing nach Fuchs alt
L_R4_alt	1,46 g	0,21 g	1,47 g	Cire 213 alt

Proben für Raster-Elektronen-Mikroskopie:

Probe	Proben- menge	Fettmenge	Gewicht n. Fetten	Rezeptur
R_Ref	1,40 g			keine
R_R1_neu	1,25 g	0,044 g	1,26 g	Creme nach Larsen neu
R_R2_neu	1,23 g	0,43 g	1,36 g	Holländ. Emulsion neu
R_R3_neu	1,20 g	0,7 g	1,27 g	Dressing nach Fuchs neu
R_R4_neu	1,27 g	0,178 g	1,30 g	Cire 213 neu
R_R1_alt	1,26 g	0,044 g	1,30 g	Creme nach Larsen alt
R_R2_alt	1,35 g	0,4725 g	1,40 g	Holländ. Emulsion alt
R_R3_alt	1,39 g	0,81 g	1,43 g	Dressing nach Fuchs alt
R_R4_alt	1,38 g	0,1932 g	1,41 g	Cire 213 alt

Proben für Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie und Ts-Messungen:

Probe	Proben- menge	Fettmenge	Gewicht n. Fetten	Rezeptur
F_Ref	1,24 g			keine
F_R1_neu	1,21 g	0,042 g	1,24 g	Creme nach Larsen neu
F_R2_neu	1,25 g	0,44 g	1,31 g	Holländ. Emulsion neu
F_R3_neu	1,28 g	0,75 g	1,23 g	Dressing nach Fuchs neu
F_R4_neu	1,27 g	0,179 g	1,25 g	Cire 213 neu
F_R1_alt	1,32 g	0,0462 g	1,22 g	Creme nach Larsen alt
F_R2_alt	1,30 g	0,455 g	1,26 g	Holländ. Emulsion alt
F_R3_alt	1,33 g	0,77 g	1,25 g	Dressing nach Fuchs alt
F_R4_alt	1,37 g	0,1918 g	1,23 g	Cire 213 alt

Proben für Fettanfärbungen:

Probe	Proben- menge	Fettmenge	Gewicht n. Fetten	Rezeptur
P_Ref	1,36 g			keine
P_R1_neu	1,30 g	0,045 g	1,30 g	Creme nach Larsen neu
P_R2_neu	1,26 g	0,441 g	1,31 g	Holländ. Emulsion neu
P_R3_neu	1,19 g	0,69 g	1,23 g	Dressing nach Fuchs neu
P_R4_neu	1,15 g	0,161 g	1,25 g	Cire 213 neu
P_R1_alt	1,18 g	0,0413 g	1,22 g	Creme nach Larsen alt
P_R2_alt	1,13 g	0,395 g	1,26 g	Holländ. Emulsion alt
P_R3_alt	1,18 g	0,68 g	1,25 g	Dressing nach Fuchs alt
P_R4_alt	1,16 g	0,162 g	1,23 g	Cire 213 alt

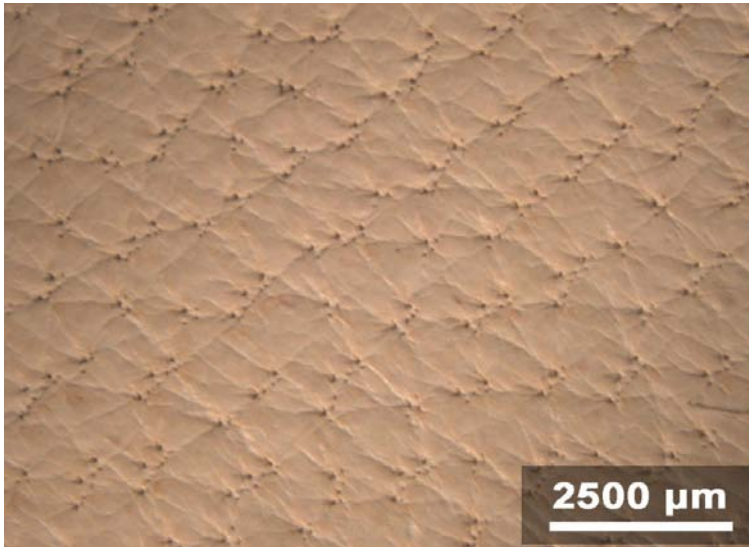
Proben für Modellversuch:

Probe	Probenmenge	Fettmenge	Rezeptur
M_Ref	1,15 g		keine
M_R1_neu	1,13 g	0,0395 g	Creme nach Larsen neu
M_R2_neu	1,10 g	0,385 g	Holländ. Emulsion neu
M_R3_neu	1,14 g	0,665 g	Dressing nach Fuchs neu
M_R4_neu	1,14 g	0,1596 g	Cire 213 neu

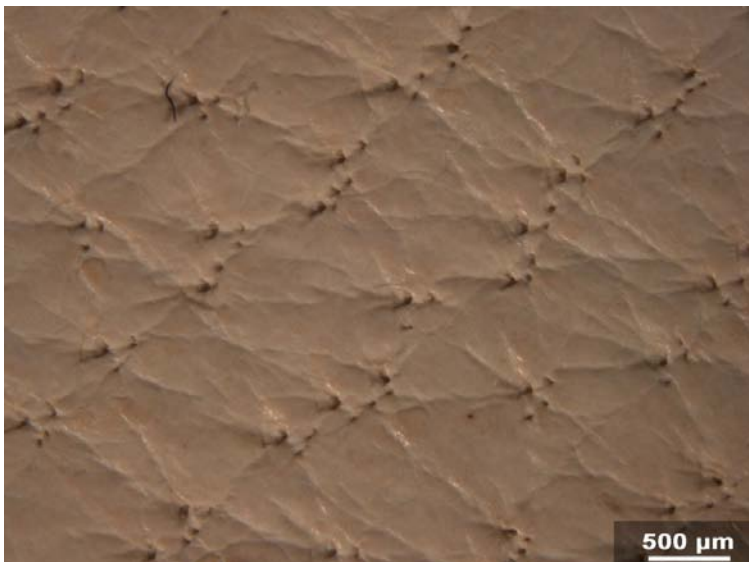
Proben für farbspektrometrische Messungen und GC-MS:

Probe	Probenmenge	Fettmenge	Gewicht n. Fetten	Rezeptur
G_Ref	3,10 g			keine
G_R1_neu	3,10 g	0,1085 g	3,11 g	Creme nach Larsen neu
G_R2_neu	3,22 g	1,127 g	3,84 g	Holländ. Emulsion neu
G_R3_neu	3,17 g	1,85 g	322 g	Dressing nach Fuchs neu
G_R4_neu	3,14 g	0,44 g	3,15 g	Cire 213 neu
G_R1_alt	3,14 g	0,1099 g	3,14 g	Creme nach Larsen alt
G_R2_alt	3,07 g	1,0745 g	321 g	Holländ. Emulsion alt
G_R3_alt	3,09 g	1,8025 g	3,16 g	Dressing nach Fuchs alt
G_R4_alt	3,12 g	0,4368 g	320 g	Cire 213 alt

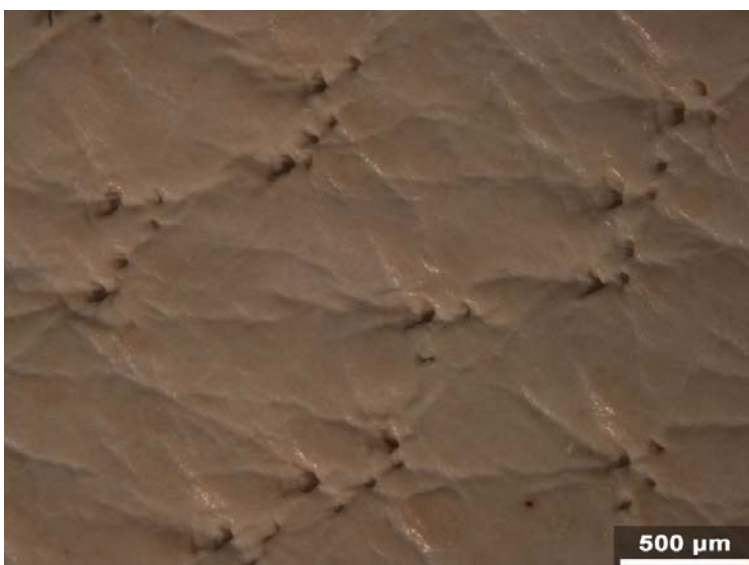
B. Auflichtmikroskopische Untersuchungen



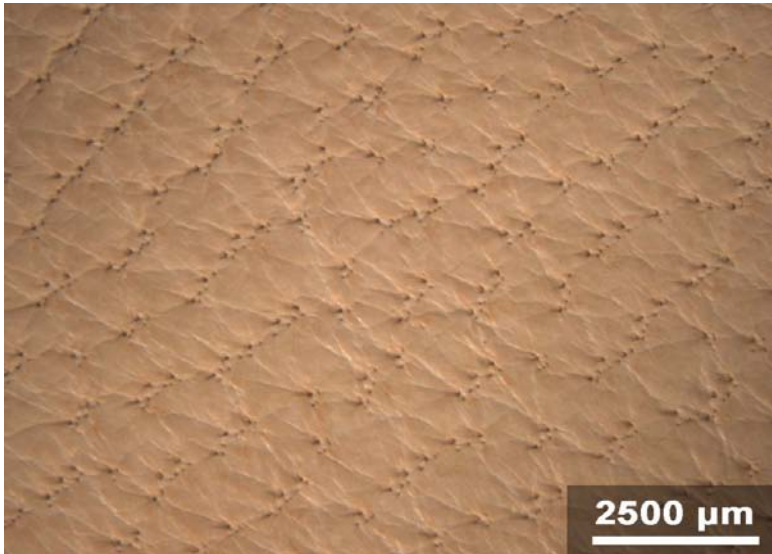
**Unbehandelte
Referenz**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_Ref



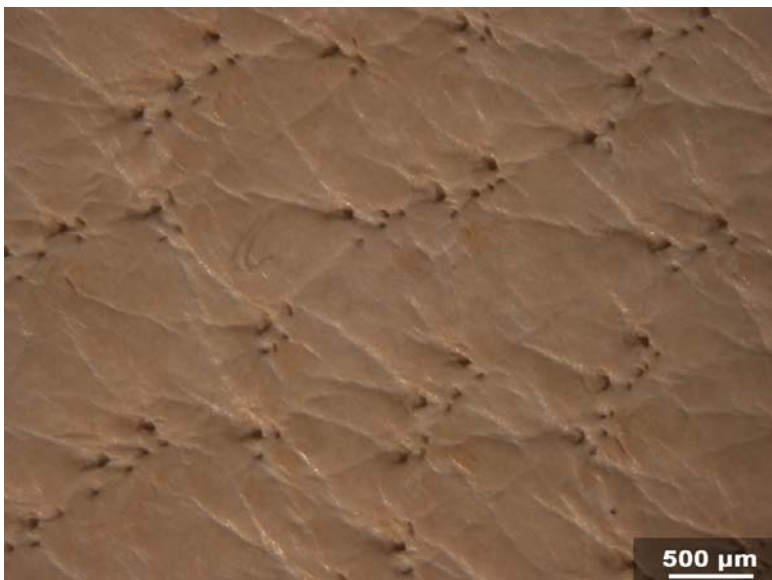
**Unbehandelte
Referenz**
20-fache Vergr.
Probe_L_Ref



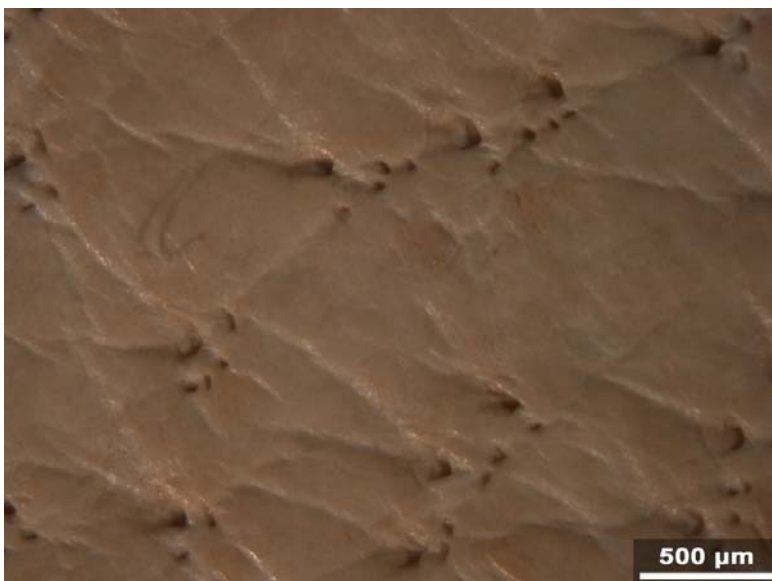
**Unbehandelte
Referenz**
32-fache Vergr.
Probe_L_Ref



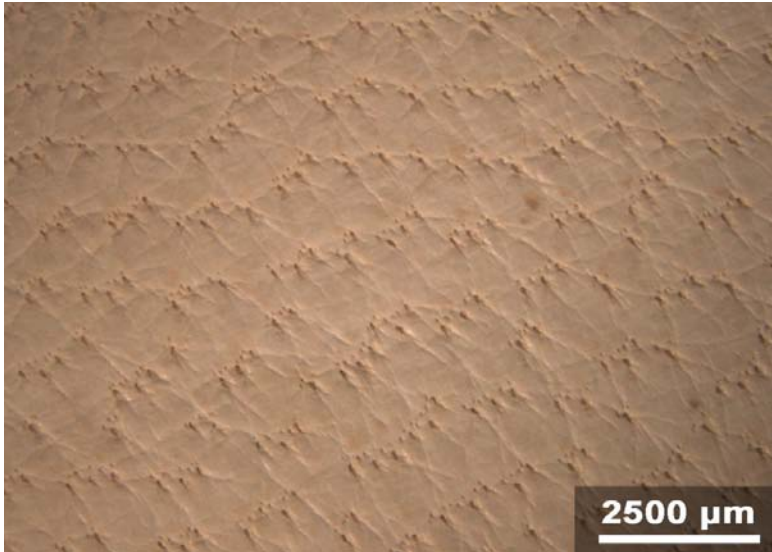
**Creme nach
Larsen neu**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R1_neu



**Creme nach
Larsen neu**
20-fache Vergr.
Probe_L_R1_neu



**Creme nach
Larsen neu**
32-fache Vergr.
Probe_L_R1_neu



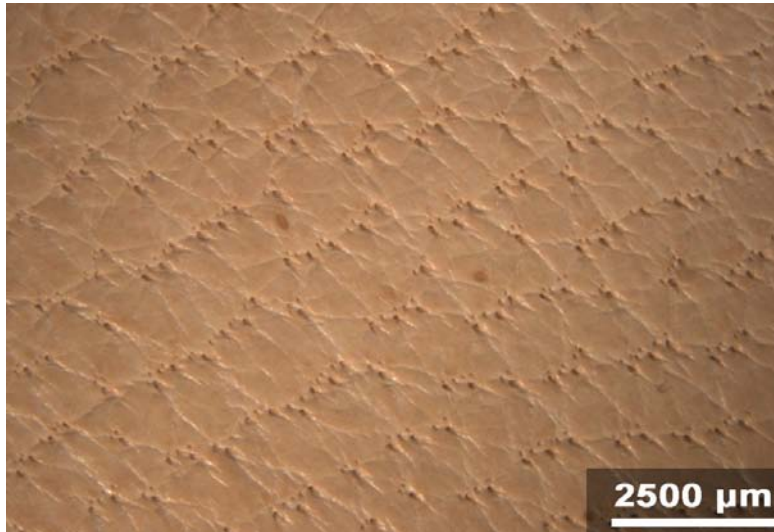
**Holländische
Emulsion neu**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R2_neu



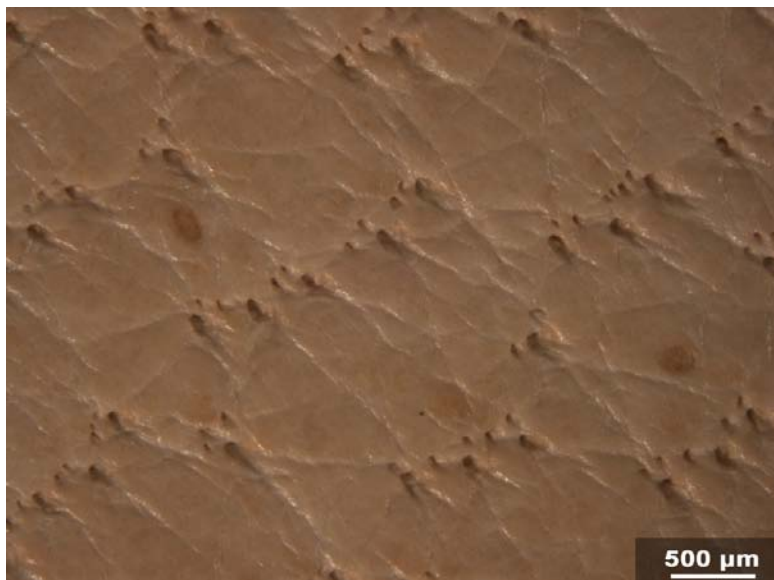
**Holländische
Emulsion neu**
20-fache Vergr.
Probe_L_R2_neu



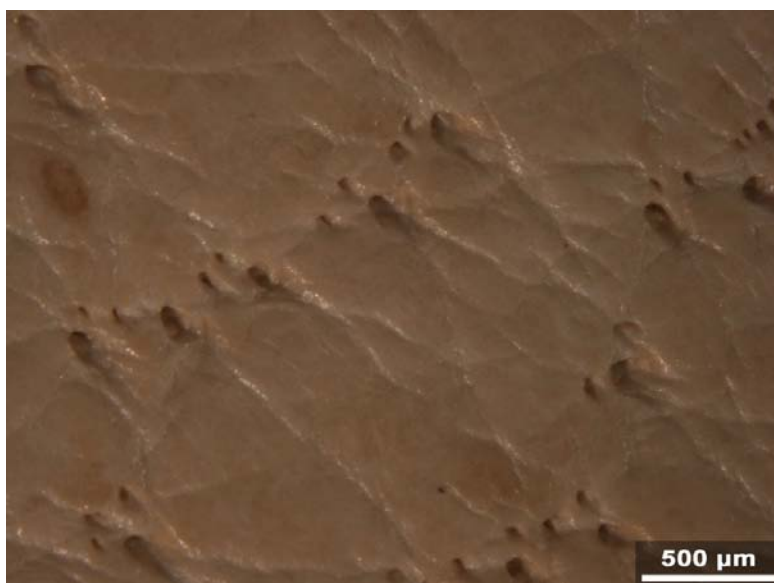
**Holländische
Emulsion neu**
32-fache Vergr.
Probe_L_R2_neu



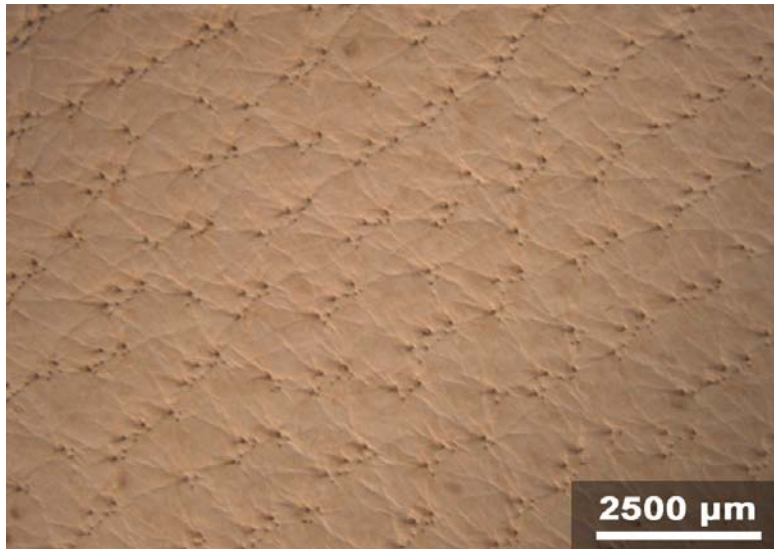
**Dressing nach
Fuchs neu**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R3_neu



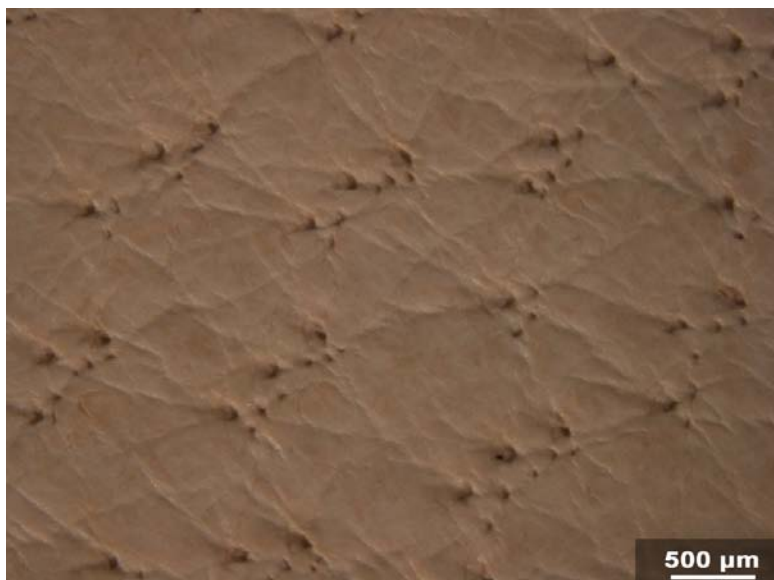
**Dressing nach
Fuchs neu**
20-fache Vergr.
Probe_L_R3_neu



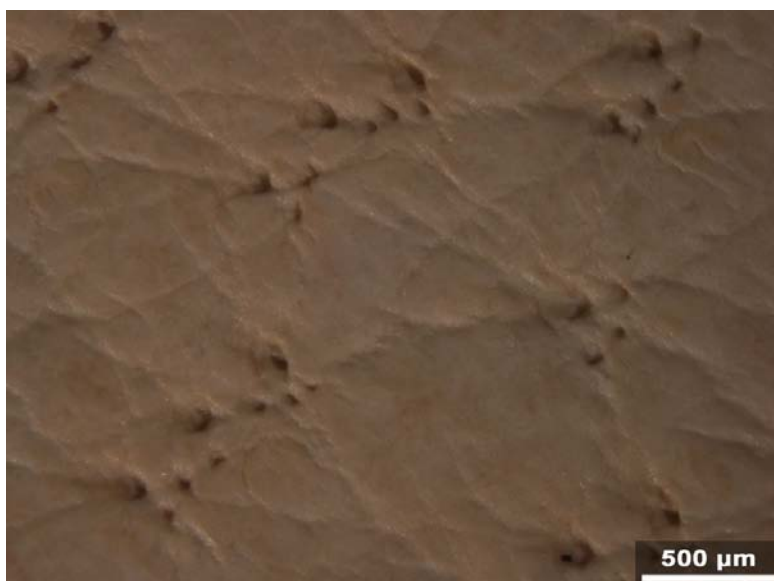
**Dressing nach
Fuchs neu**
32-fache Vergr.
Probe_L_R3_neu



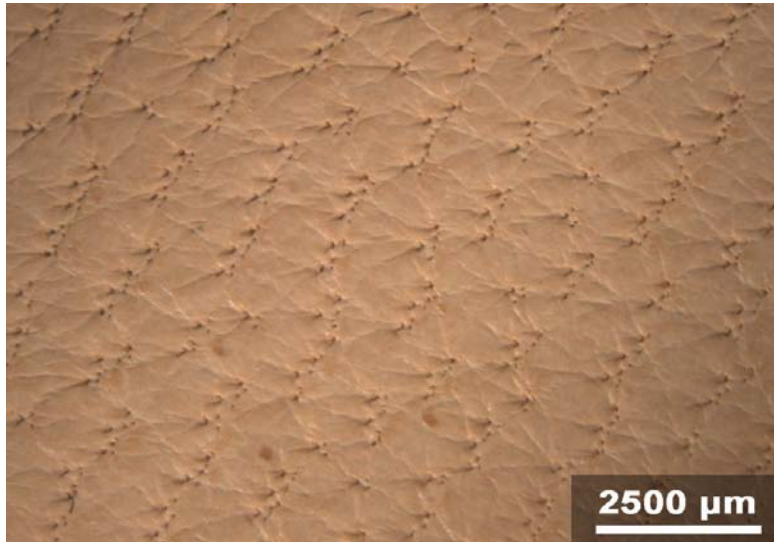
Cire 213 neu
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R4_neu



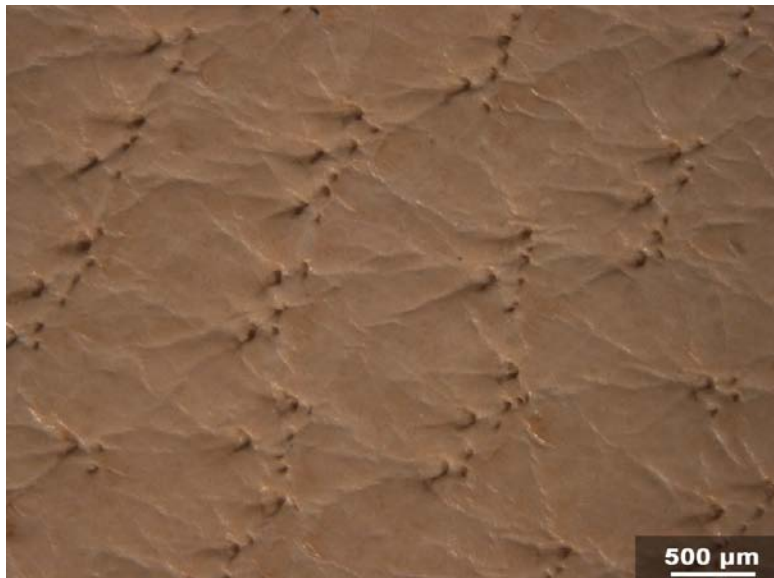
Cire 213 neu
20-fache Vergr.
Probe_L_R4_neu



Cire 213 neu
32-fache Vergr.
Probe_L_R4_neu



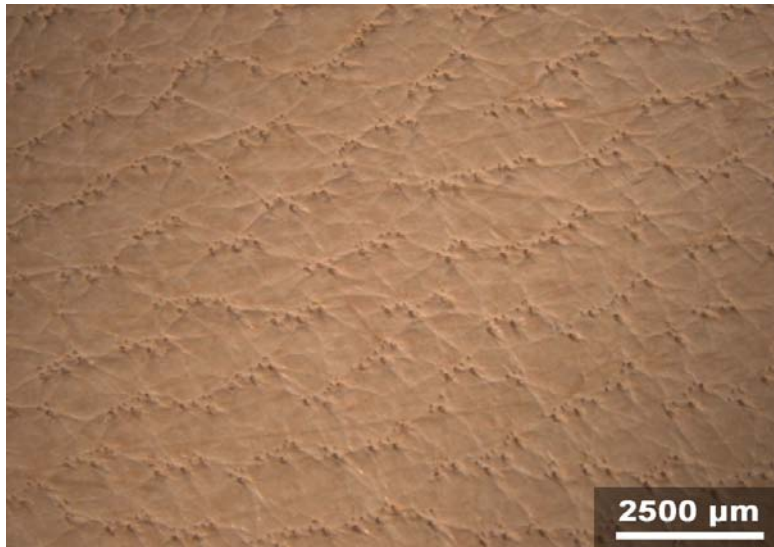
**Creme nach
Larsen alt**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R1_alt



**Creme nach
Larsen alt**
20-fache Vergr.
Probe_L_R1_alt



**Creme nach
Larsen alt**
32-fache Vergr.
Probe_L_R1_alt



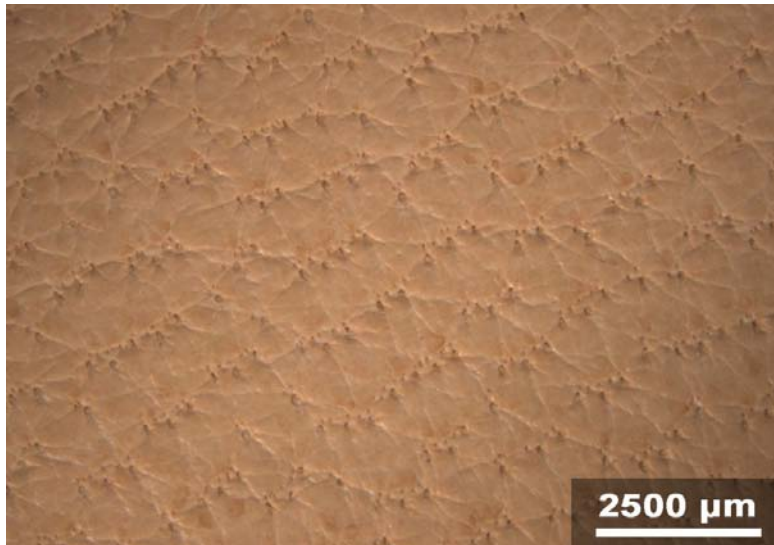
**Holländische
Emulsion alt**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R2_alt



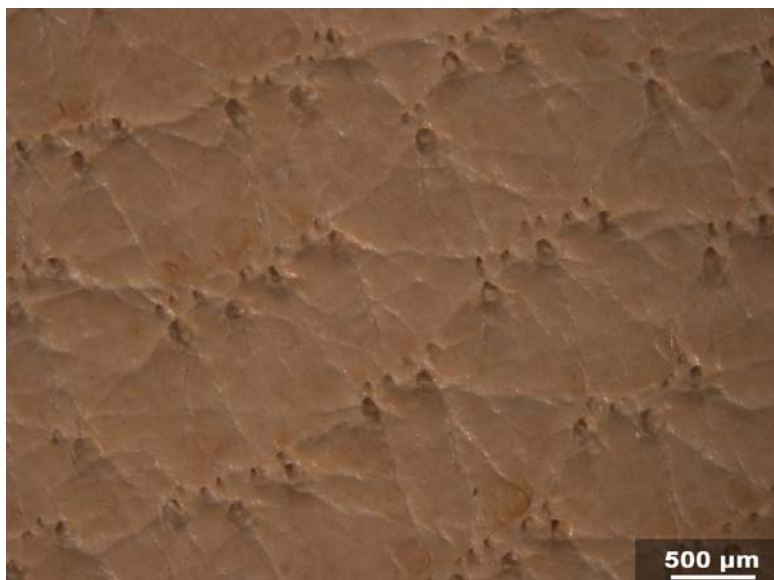
**Holländische
Emulsion alt**
20-fache Vergr.
Probe_L_R2_alt



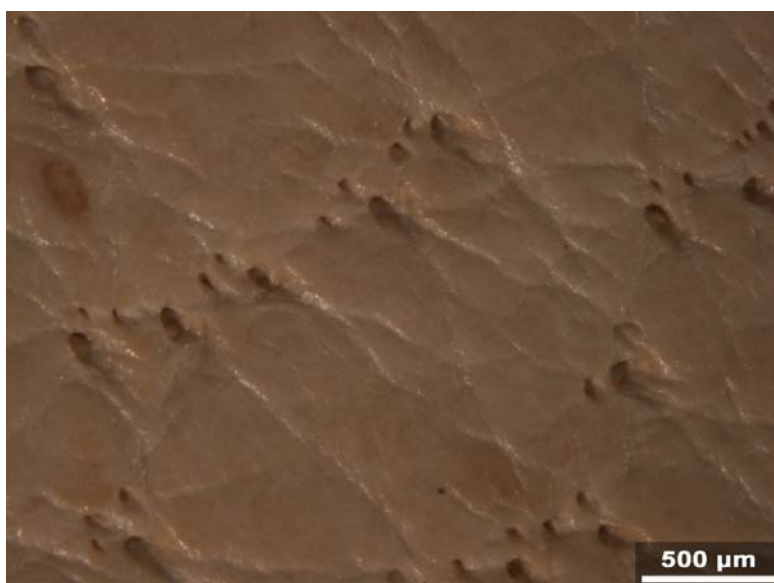
**Holländische
Emulsion alt**
32-fache Vergr.
Probe_L_R2_alt



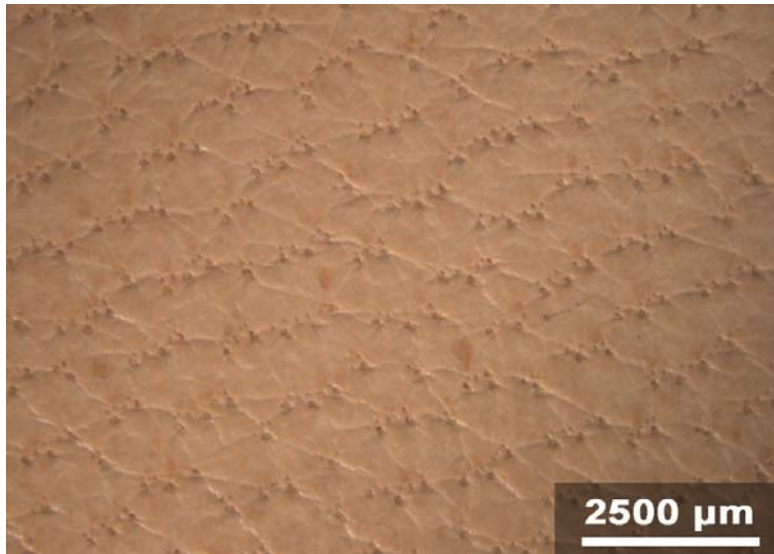
**Dressing nach
Fuchs alt**
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R3_alt



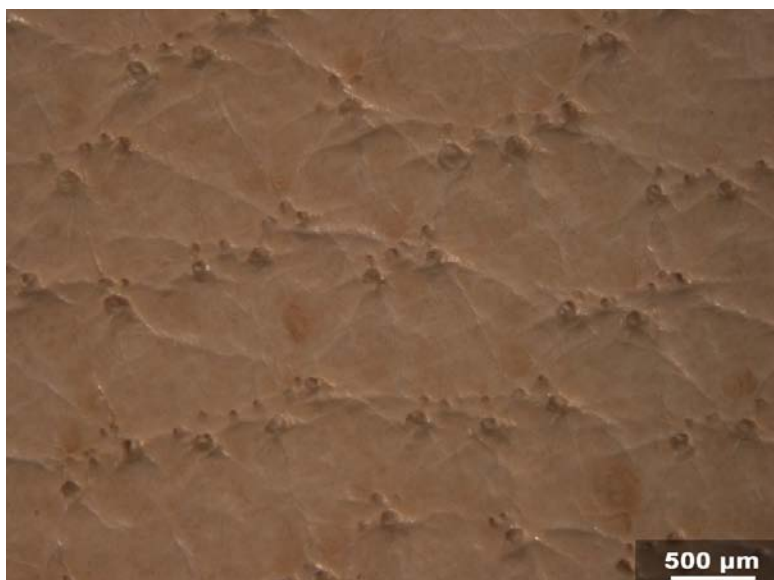
**Dressing nach
Fuchs alt**
20-fache Vergr.
Probe_L_R3_alt



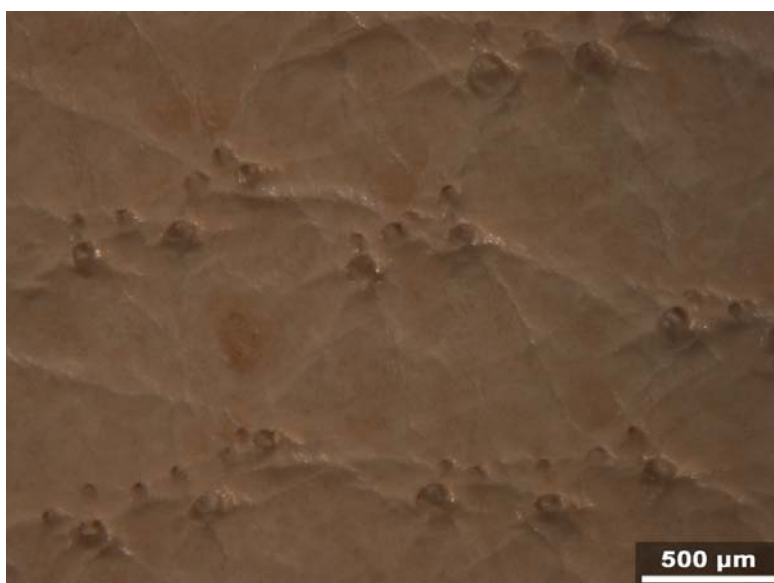
**Dressing nach
Fuchs alt**
32-fache Vergr.
Probe_L_R3_alt



Cire 213 alt
5,7-fache Vergr.
Probe_L_R4_alt



Cire 213 alt
20-fache Vergr.
Probe_L_R4_alt



Cire 213 alt
32-fache Vergr.
Probe_L_R4_alt

C. Farbspektrometrische Messungen

C.A Statistische Auswertung der farbspektrometrischen Messungen

Proben				Farbabstand zur Referenz			
	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
G_Ref (unbehandelte Referenz)							
Messung 1	83,363	3,656	13,782				
Messung 2	83,458	3,623	13,847				
Messung 3	83,511	3,655	13,869				
Messung 4	83,547	3,754	13,952				
Messung 5	83,820	3,561	13,969				
Messung 6	83,526	3,633	13,856				
Messung 7	83,563	3,966	13,861				
Mittelwert	83,541	3,693	13,877				
Standardabweichungen	0,130	0,124	0,059				
Konfidenz (95%)	0,317	0,303	0,146				
G_R1_neu (Creme nach Larsen neu)							
Messung 1	83,089	3,922	16,748				
Messung 2	83,062	3,753	15,821				
Messung 3	82,513	4,126	17,413				
Messung 4	82,727	3,990	17,519				
Messung 5	82,908	3,920	16,757				
Messung 6	82,406	4,016	17,281				
Messung 7	82,583	3,969	16,674				
Mittelwert	82,755	3,957	16,888	0,786	0,264	3,011	3,123
Standardabweichungen	0,251	0,105	0,541	-0,121	-0,019	0,482	0,497
Konfidenz (95%)	0,614	0,257	1,325	-0,296	-0,045	1,179	1,217
G_R2_neu (Holl. Emulsion neu)							
Messung 1	78,654	5,665	21,807				
Messung 2	78,351	6,046	22,172				
Messung 3	78,619	5,687	21,734				
Messung 4	78,885	5,663	21,998				
Messung 5	78,158	6,002	22,399				
Messung 6	78,752	5,828	21,989				
Messung 7	78,671	5,846	21,972				
Mittelwert	78,584	5,820	22010	4,957	2,127	8,134	9,760
Standardabweichungen	0,230	0,147	0,206	-0,100	0,024	0,147	0,179
Konfidenz (95%)	0,562	0,360	0,504	-0,245	0,058	0,359	0,438
G_R3_neu (Dressing nach Fuchs neu)							
Messung 1	81,909	4,814	18,466				
Messung 2	80,755	4,893	20,587				
Messung 3	81,412	4,388	19,076				
Messung 4	81,082	4,467	19,845				
Messung 5	81,909	4,332	18,716				
Messung 6	81,495	4,447	19,684				
Messung 7	82,615	4,853	19,068				

Mittelwert	81,597	4,599	19,349	1,945	0,907	5,472	5,878
Standardabweichungen	0,567	0,225	0,679	-0,437	0,101	0,619	0,765
Konfidenz (95%)	1,387	0,550	1,661	-1,069	0,247	1,515	1,871
G_R4_neu (Cire 213 neu)							
Messung 1	83,136	4,000	16,480				
Messung 2	83,279	3,714	16,072				
Messung 3	83,099	3,664	16,375				
Messung 4	82,897	3,753	16,038				
Messung 5	83,004	3,745	16,829				
Messung 6	82,967	3,597	16,014				
Messung 7	83,163	3,532	15,953				
Mittelwert	83,078	3,715	16,252	0,463	0,022	2,375	2,420
Standardabweichungen	0,121	0,138	0,299	0,009	0,014	0,239	0,240
Konfidenz (95%)	0,295	0,338	0,731	0,022	0,035	0,586	0,587
G_R1_alt (Creme nach Larsen alt)							
Messung 1	82,406	4,088	17,028				
Messung 2	82,346	4,127	17,454				
Messung 3	82,303	4,026	16,978				
Messung 4	82,727	4,061	17,299				
Messung 5	83,194	4,126	15,815				
Messung 6	82,609	4,044	16,731				
Messung 7	82,282	4,262	16,931				
Mittelwert	82,553	4,105	16,891	0,989	0,412	3,014	3,199
Standardabweichungen	0,304	0,074	0,492	-0,174	-0,050	0,433	0,469
Konfidenz (95%)	0,743	0,180	1,204	-0,425	-0,123	1,059	1,148
G_R2_alt (Holl. Emulsion alt)							
Messung 1	81,593	4,824	17,565				
Messung 2	80,944	4,768	18,457				
Messung 3	82,104	4,454	17,004				
Messung 4	82,599	4,233	16,400				
Messung 5	81,231	4,730	17,973				
Messung 6	80,650	5,127	18,841				
Messung 7	82,217	4,373	16,893				
Mittelwert	81,620	4,644	17,590	1,922	0,952	3,714	4,289
Standardabweichungen	0,665	0,284	0,820	-0,536	0,161	0,761	0,944
Konfidenz (95%)	1,628	0,696	2,007	-1,311	0,393	1,862	2,311
G_R3_alt (Dressing nach Fuchs alt)							
Messung 1	80,566	5,265	19,668				
Messung 2	80,850	4,978	19,343				
Messung 3	81,154	4,916	19,699				
Messung 4	80,258	5,380	19,822				
Messung 5	80,426	5,250	19,632				
Messung 6	80,449	5,005	19,647				
Messung 7	80,449	5,005	19,647				
Mittelwert	80,593	5,114	19,637	2,948	1,422	5,760	6,625
Standardabweichungen	0,284	0,166	0,134	-0,154	0,043	0,074	0,176
Konfidenz (95%)	0,694	0,407	0,328	-0,376	0,104	0,182	0,431

G_R4_alt (Cire 213 alt)							
Messung 1	82,481	4,599	15,917				
Messung 2	81,985	4,583	17,138				
Messung 3	82,174	4,607	17,390				
Messung 4	81,751	4,602	17,622				
Messung 5	81,854	4,518	16,775				
Messung 6	81,903	4,765	17,328				
Messung 7	81,795	4,438	16,683				
Mittelwert	81,992	4,587	16,979	1,549	0,895	3,102	3,581
Standardabweichungen	0,238	0,092	0,533	-0,108	-0,032	0,473	0,486
Konfidenz (95%)	0,582	0,226	1,303	-0,264	-0,077	1,158	1,190

6

Technical
Specifications

46

EN

Environment conditions:

- Indoor usage
- Operating temperature: 10°C to 35°C
- Storage temperature: -20°C to 50°C
- Humidity:
 - max 80%, non condensing
- Altitude: up to 2000 m NN
- Dirty degree:
 - 2 according to IEC 664

Physical dimension:

Length 155 mm, Width 65 mm, Height 63 mm
Weight: 230 g.

6.2 SpectroScan and SpectroScan T

Data interface specification:

RS 232C serial interface with baud rates
110 to 57,600

Data interface connector:

Mini-Din and D-Sub connector

Operating voltage:

100 VAC to 240 VAC +/- 15%, transient
over-voltage according to Category II

Frequency: 50 to 60 Hz

Power consumption:

100 VAC 2A, 240 VAC 1A

Environment conditions:

- Indoor usage
- Operating temperature: 10°C to 40°C

- Storage temperature: - 20°C to 70°C

Humidity:

- max 80% of relative humidity up to 31°C,
decreasing in linear mode up to 50% of
relative humidity at 40°C, non condensing
- Altitude: up to 2000 m NN
- Dirty degree:
 - 2 according to IEC 664

Physical dimension:

Depth 53 cm, Width 43 cm, Height 15 cm
Weight: 7.5 kg.

Thickness of sample:

Reflection: max 1.5 mm
Transmission: max 0.25 mm

Positioning precision: ± 0.25 mm

Positioning area: max 24 x 31 cm

Fuses: T 2.5 AL 250 V

6.3 CE Declaration of conformity

The undersigned, representing the following manufacturer

Gretag-Macbeth AG
Althardstrasse 70
CH-8105 Regensdorf

herewith declares that the product

XY-Table	XY-Table	Spectrophotometer
SpectroScan	SpectroScanT	Spectrolino

is in conformity with the provisions of the following EC directive(s) (including all applicable amendments)

73/23/EEC Electrical equipment for use within specified voltage limits

89/336/EEC Electromagnetic compatibility

and that the standards and/or technical specifications referenced overleaf have been applied.

Last two digits of the year in which the CE marking was affixed: **99**

CH-8105 Regensdorf
06. Okt. 1999

Th. Senn
Vicepresident

Ch. Benz
Product Manager Instruments

Th. Senn

C. Benz

Technical Specifications

6

EN

47

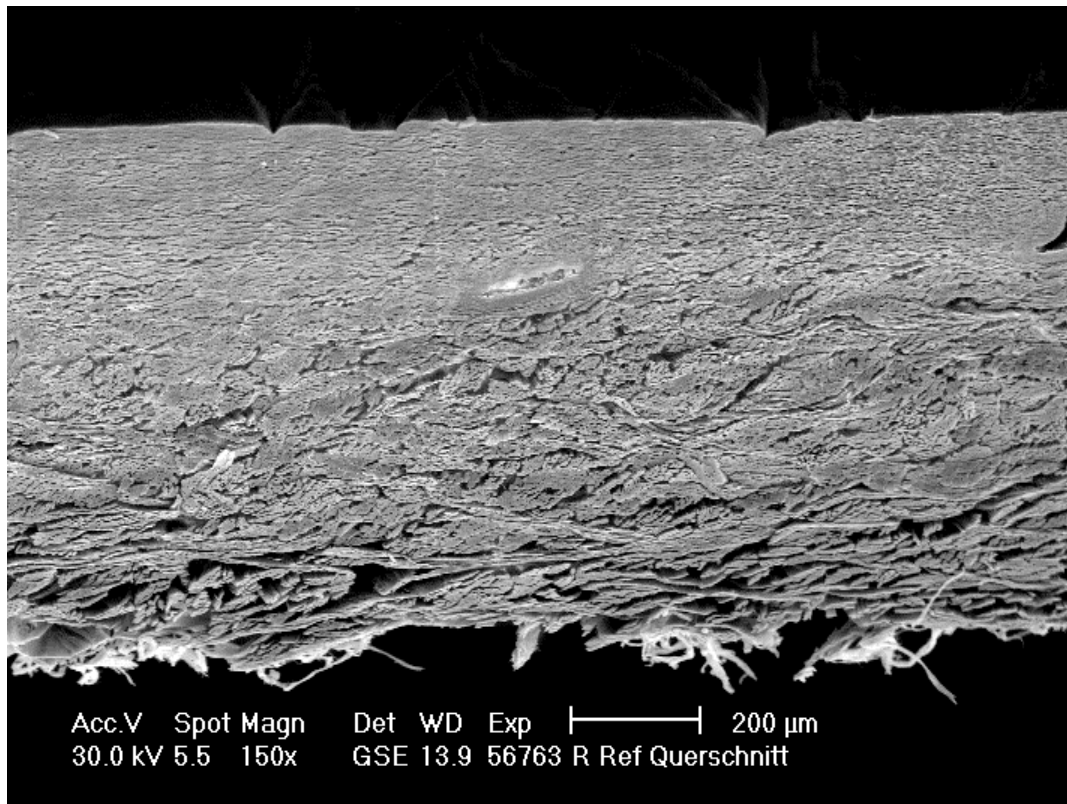
D. Statistische Auswertung der Schrumpfungstemperaturmessungen

<u>Referenz</u> <u>(F Ref)</u>	A1 Start	A1 Ende	B1 Start	B1 Ende	C Start	C Ende	B2 Start	B2 Ende	A2 Start	A2 Ende	Δ zur Ref. in °C
M1	65	67.9	68	69.9	70	72	72.1	75	75.1	76.6	
M2	66.1	69.8	69.9	71.4	71.5	73.4	73.4	76.6	76.7	76.7	
M3	67.9	69.9	70	70.8	70.9	73.7	73.8	74.8	74.9	74.9	
Mittelwert	66.33	69.20	69.30	68.28	70.80	73.03	73.10	75.47	75.57	76.07	
Standardabw.	1.20	0.92	0.92	0.62	0.62	0.74	0.73	0.81	0.81	0.83	
Konfid. (95%)	5.14	3.96	3.96	2.65	2.65	3.19	3.12	3.47	3.47	3.55	
<u>Creme nach</u> <u>LARSEN neu</u> <u>(F R1 neu)</u>											
M 1	68	70.1	70.2	71	71.1	73.3	73.4	75.6	75.7	77.6	
M 2	67.1	73.6	73.7	74.5	74.6	79	79.1	80.6	80.7	80.7	
M 3	69.1	70.8	70.9	71.6	71.7	74.6	74.7	76.6	76.7	77.4	
Mittelwert	68.07	71.50	71.60	72.37	72.47	75.63	75.73	77.60	77.70	78.57	1.67
Standardabw.	0.82	1.51	1.51	1.53	1.53	2.44	2.44	2.16	2.16	1.51	
Konfid. (95%)	3.52	6.51	6.51	6.58	6.58	10.50	10.50	9.30	9.30	6.50	
<u>Holländische</u> <u>Emulsion neu</u> <u>(F R2 neu)</u>											
M 1	66.9	70	70.1	71	71.2	73.5	73.6	74.8	74.9	74.9	
M 2	69	69.6	69.7	70.9	71	75.1	75.2	76.1	76.2	76.6	
M 3	67.5	71.1	71.2	71.9	72	75.6	75.7	76.3	76.4	76.8	
Mittelwert	67.80	70.23	70.33	71.27	71.40	74.73	74.83	75.73	75.83	76.10	0.60
Standardabw.	0.88	0.63	0.63	0.45	0.43	0.90	0.90	0.66	0.66	0.85	
Konfid. (95%)	3.80	2.73	2.73	1.94	1.86	3.85	3.85	2.86	2.86	3.67	
<u>Dressing nach</u> <u>FUCHS neu</u> <u>(F R3 neu)</u>											
M 1	66.9	70.4	70.5	71.1	71.2	75.1	75.2	75.6	75.7	76.8	
M 2	67.3	70.1	70.2	72.3	72.4	75.8	75.9	77.7	77.8	78.6	
M 3	68.5	70.8	70.9	71.9	72	75.6	75.7	77.7	77.5	78	
Mittelwert	67.57	70.43	70.53	71.77	71.87	75.50	75.60	77.00	77.00	77.80	1.07
Standardabw.	0.68	0.29	0.29	0.50	0.50	0.29	0.29	0.99	0.93	0.75	
Konfid. (95%)	2.93	1.23	1.23	2.15	2.15	1.27	1.27	4.26	3.99	3.22	
<u>Cire 213 neu</u> <u>(F R4 neu)</u>											
M 1	65.9	69.2	69.3	71.4	71.5	75.8	75.9	76.4	76.5	77.8	
M 2	66.5	69.9	70	72.3	72.4	77.6	77.7	78.2	78.3	79.3	
M 3	68.1	70.4	70.5	72.1	72.2	75.3	75.4	77.2	77.3	78	

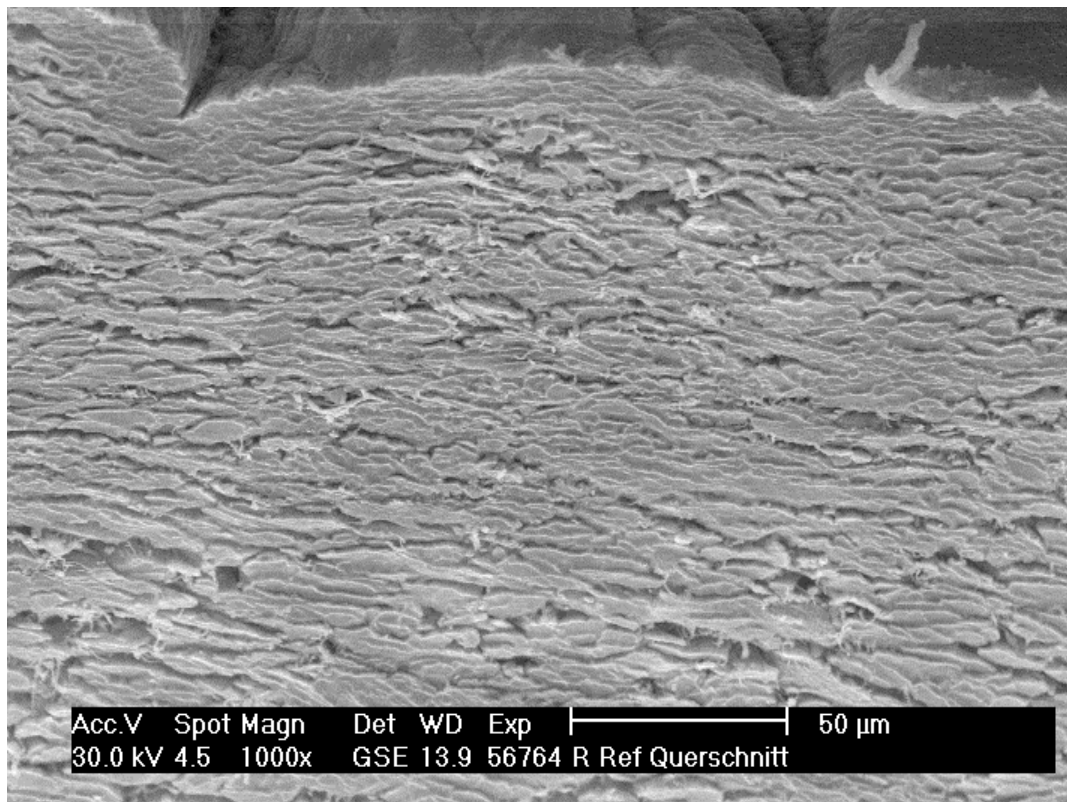
Mittelwert	66.83	69.83	69.93	71.93	72.03	76.23	76.33	77.27	77.37	78.37	1.23
Standardabw.	0.93	0.49	0.49	0.39	0.39	0.99	0.99	0.74	0.74	0.66	
Konfid. (95%)	4.00	2.12	2.12	1.66	1.66	4.25	4.25	3.17	3.17	2.86	
<u>Creme nach LARSEN alt (F R1 alt)</u>											
M 1	65.4	70.9	71	74.8	74.9	77.9	78	78.7	78.8	79.1	
M 2	64	69.2	69.3	71.9	72	76.3	76.4	77.3	77.4	79.4	
M 3	69.3	72.3	72.4	73.3	73.4	77.9	78	78.6	78.7	80.3	
Mittelwert	66.23	70.80	70.90	73.33	73.43	77.37	77.47	78.20	78.30	79.60	2.63
Standardabw.	2.24	1.27	1.27	1.18	1.18	0.75	0.75	0.64	0.64	0.51	
Konfid. (95%)	9.65	5.45	5.45	5.10	5.10	3.25	3.25	2.74	2.74	2.19	
<u>Holländische Emulsion alt (F R2 alt)</u>											
M 1	68	71	71.1	72.5	72.6	76.8	76.9	78	78.1	78.9	
M 2	66.3	68.3	68.4	72.6	72.7	76.5	76.6	78.1	78.2	79.3	
M 3	68.1	70.7	70.8	73.2	73.3	77.1	77.2	78	78.1	78.9	
Mittelwert	67.47	70.00	70.10	72.77	72.87	76.80	76.90	78.03	78.13	79.03	2.07
Standardabw.	0.83	1.21	1.21	0.31	0.31	0.24	0.24	0.05	0.05	0.19	
Konfid. (95%)	3.55	5.20	5.20	1.33	1.33	1.05	1.05	0.20	0.20	0.81	
<u>Dressing nach FUCHS alt (F R3 alt)</u>											
M 1	67.9	70.6	70.7	73.4	73.5	77.6	77.7	78.2	78.3	79.6	
M 2	69.3	72.6	72.7	73.4	73.5	77.3	77.4	78.8	78.9	80.4	
M 3	70	71.7	71.8	72.3	72.4	75.1	75.2	78.4	78.5	79	
Mittelwert	69.07	71.63	71.73	73.03	73.13	76.67	76.77	78.47	78.57	79.67	2.33
Standardabw.	0.87	0.82	0.82	0.52	0.52	1.11	1.11	0.25	0.25	0.57	
Konfid. (95%)	3.76	3.52	3.52	2.23	2.23	4.80	4.80	1.07	1.07	2.47	
<u>Cire 213 alt (F R4 alt)</u>											
M 1	68.9	73.1	73.2	75.4	75.5	77.5	77.6	78.4	78.5	80.4	
M 2	66.5	71.5	71.6	72.7	72.8	76.8	76.9	77.9	78	79.4	
M 3	68.2	72.4	72.5	73.8	73.9	77	77.1	78.3	78.4	79	
Mittelwert	67.87	72.33	72.43	73.97	74.07	77.10	77.20	78.20	78.30	79.60	3.27
Standardabw.	1.01	0.65	0.65	1.11	1.11	0.29	0.29	0.22	0.22	0.59	
Konfid. (95%)	4.34	2.82	2.82	4.77	4.77	1.27	1.27	0.93	0.93	2.53	

E. Rasterelektronenmikroskopie

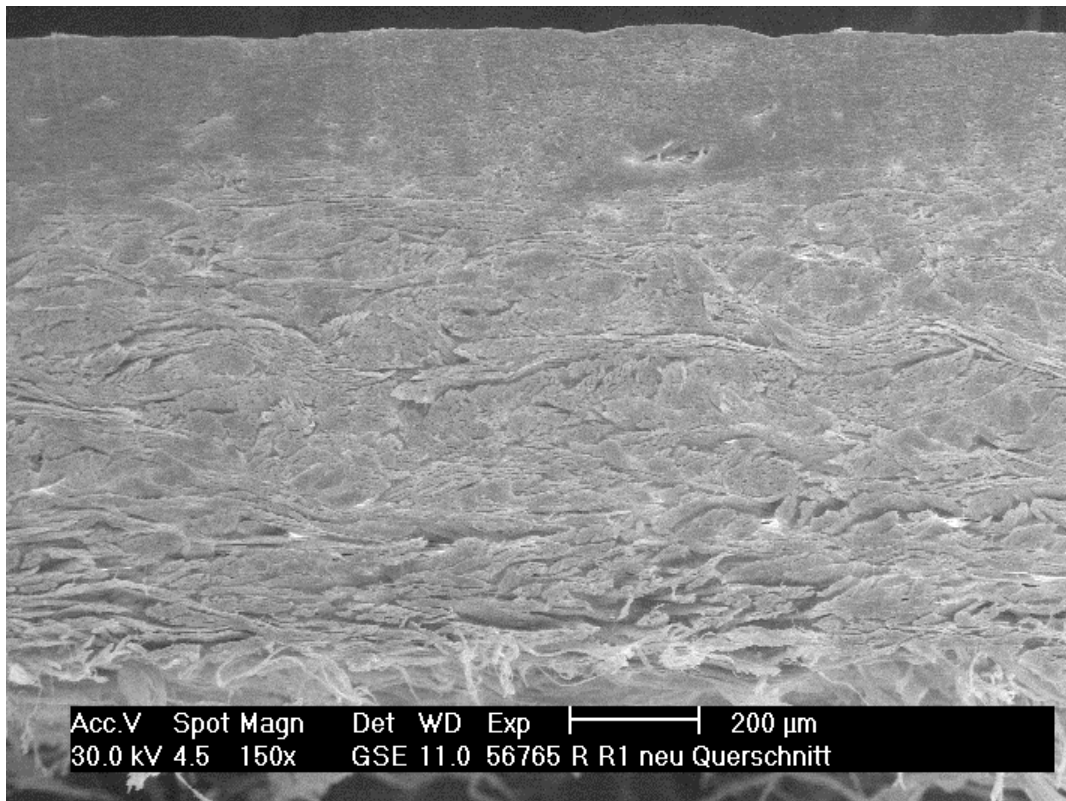
Unbehandelte Referenz (150fache Vergrößerung)



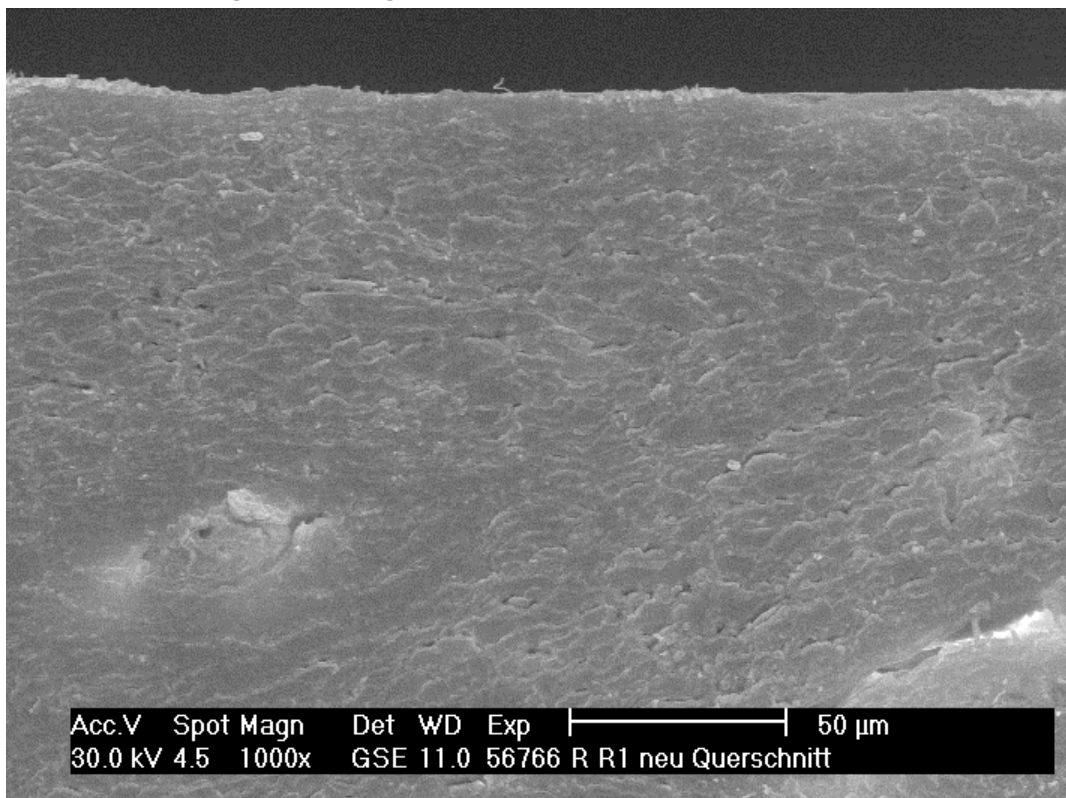
Unbehandelte Referenz (1000fache Vergrößerung)



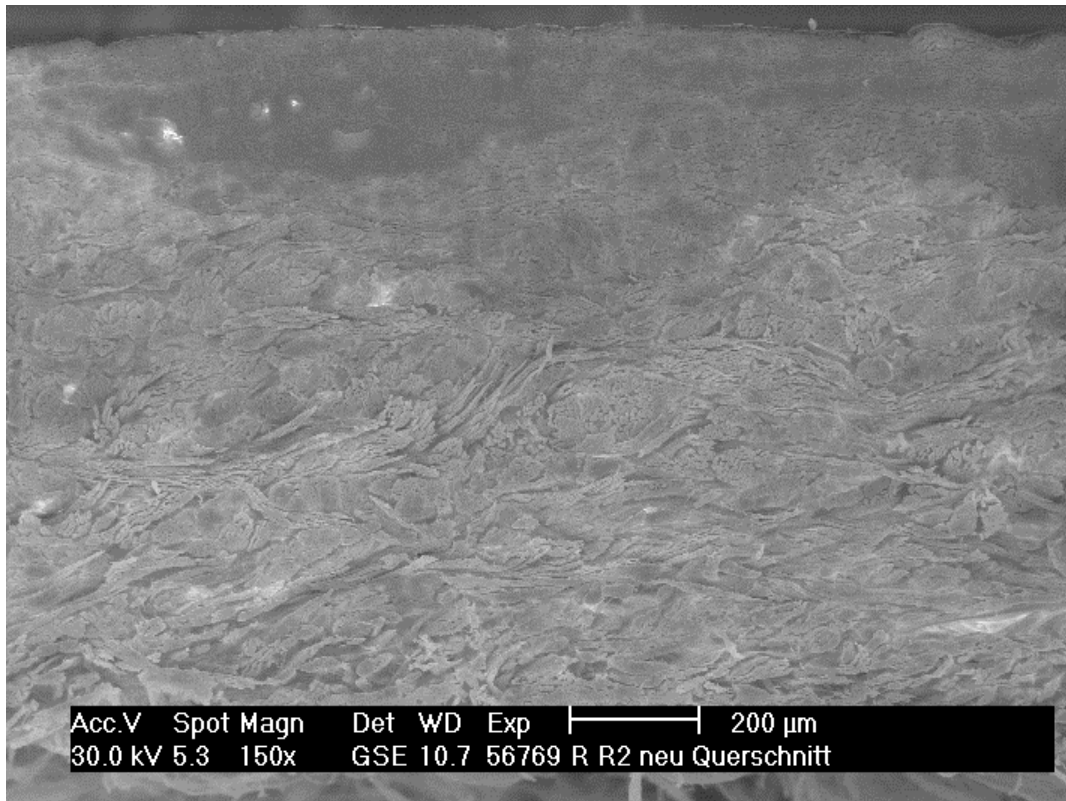
**Lederprobe mit Creme nach LARSEN neu nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



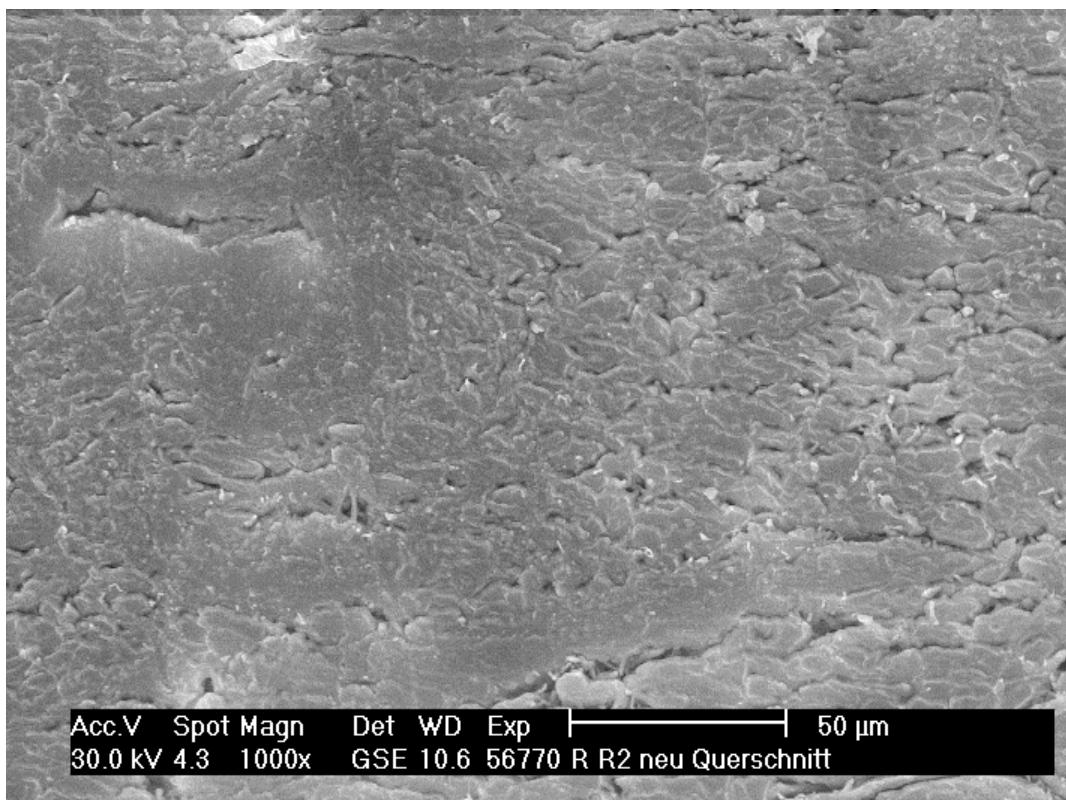
**Lederprobe mit Creme nach LARSEN neu nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



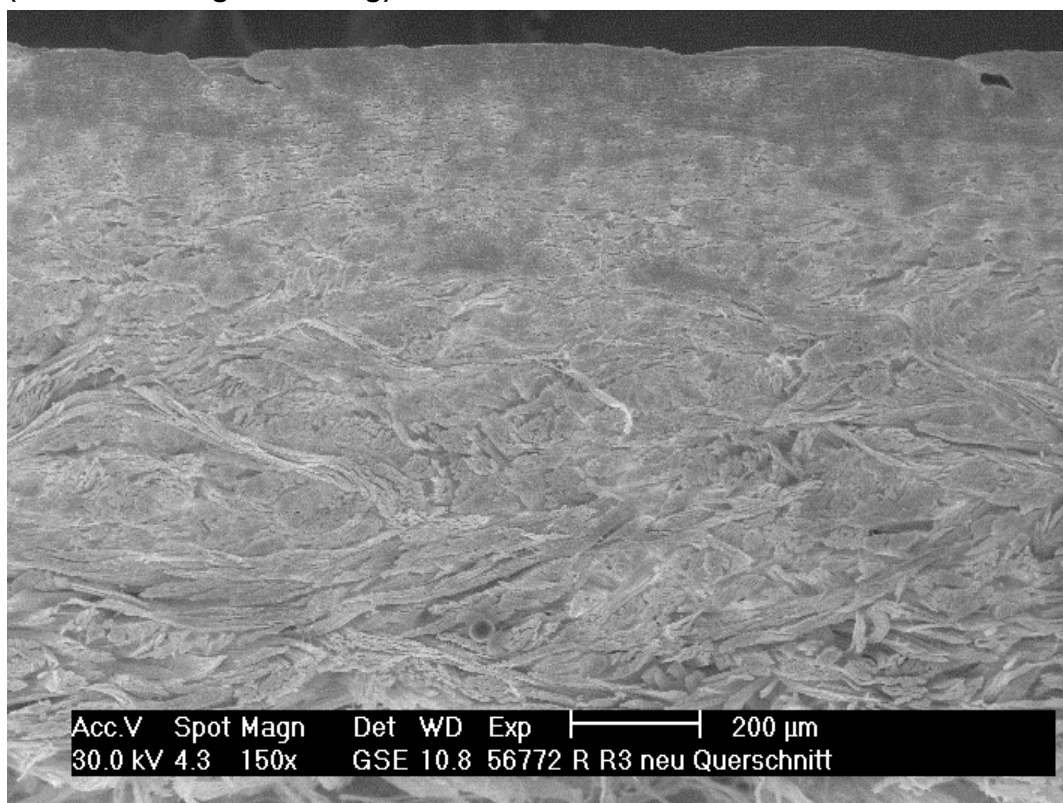
**Lederprobe mit Holländischer Emulsion neu nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



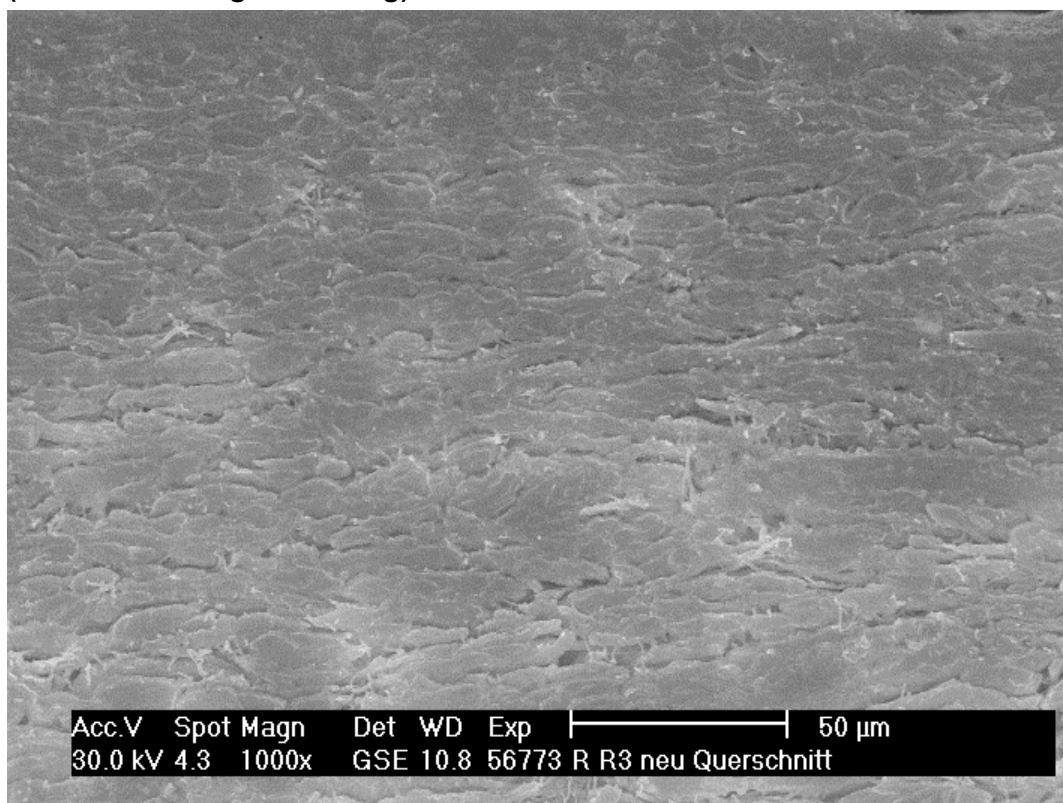
**Lederprobe mit Holländischer Emulsion neu nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



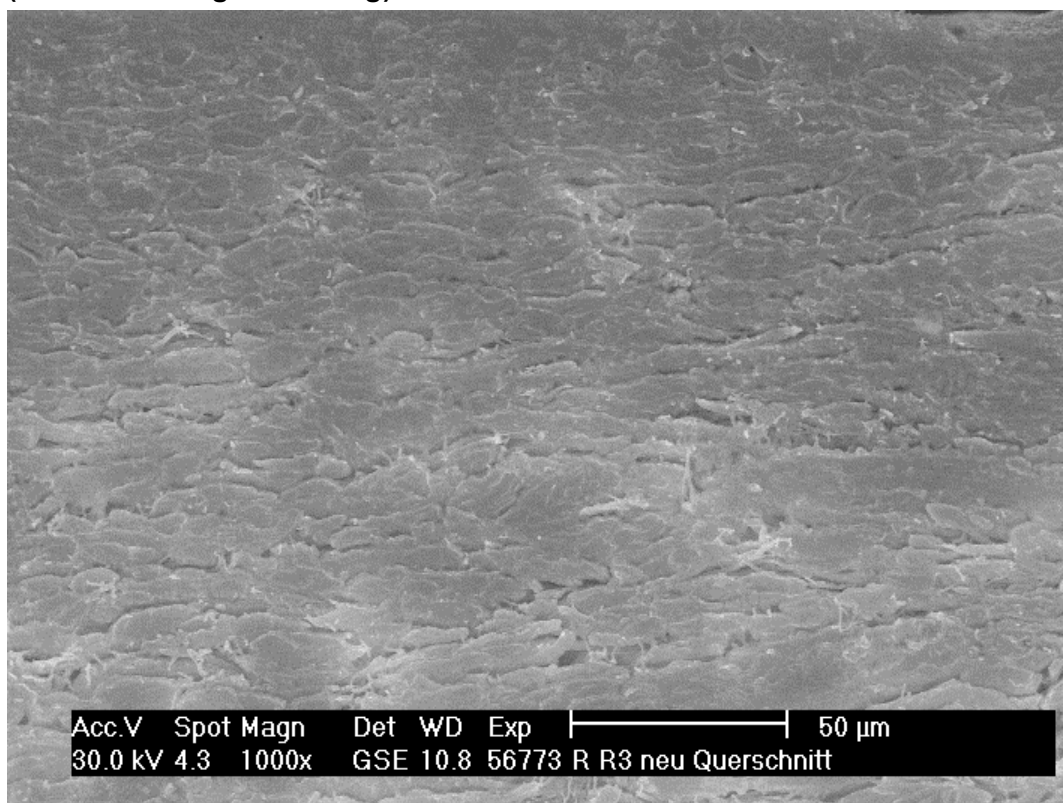
**Lederprobe mit Dressing nach FUCHS neu nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



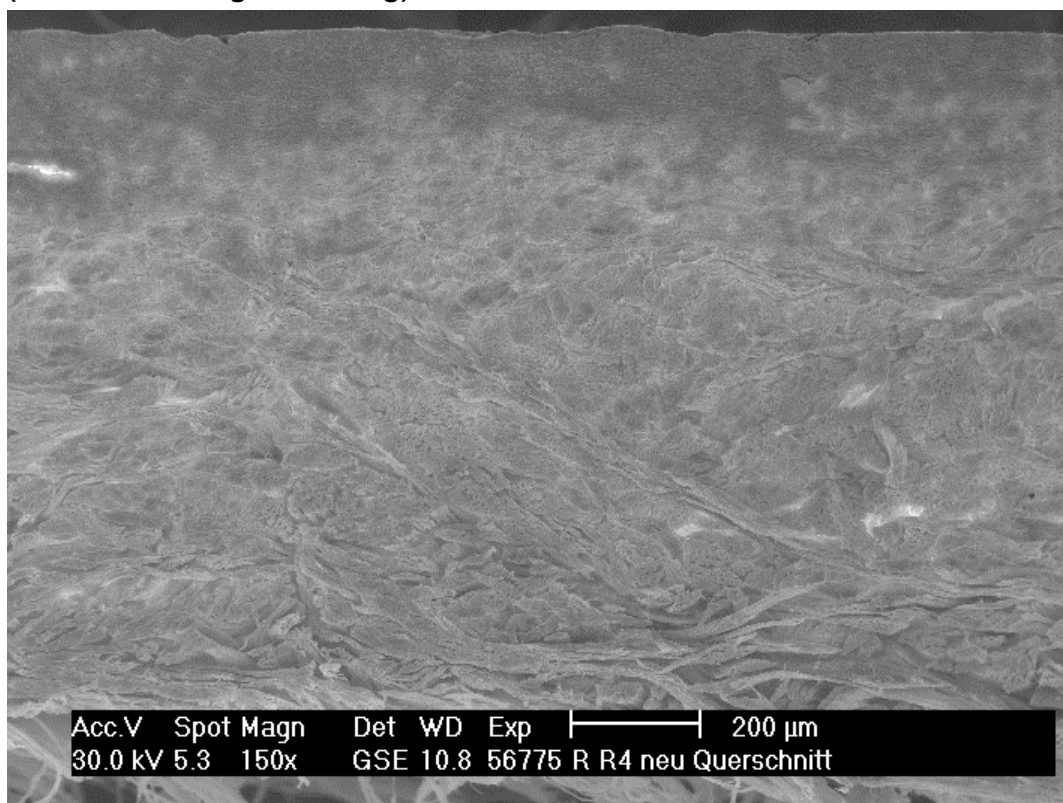
**Lederprobe mit Dressing nach FUCHS neu nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



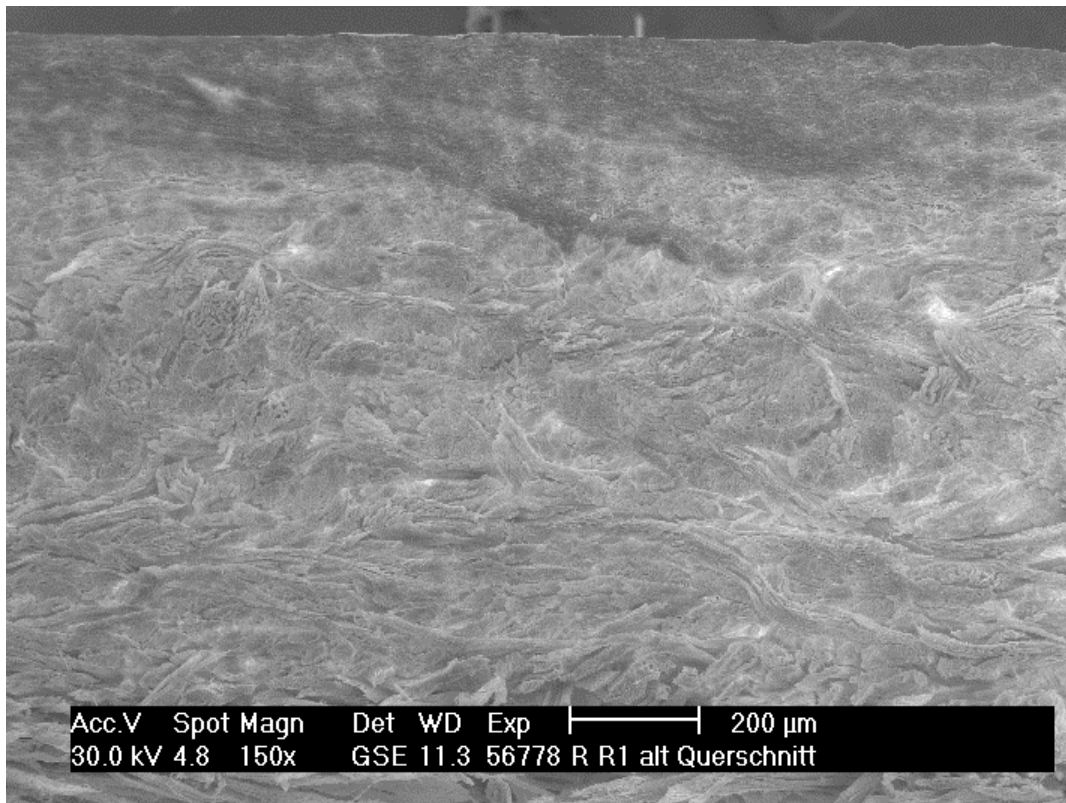
**Lederprobe mit Cire 213 neu nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



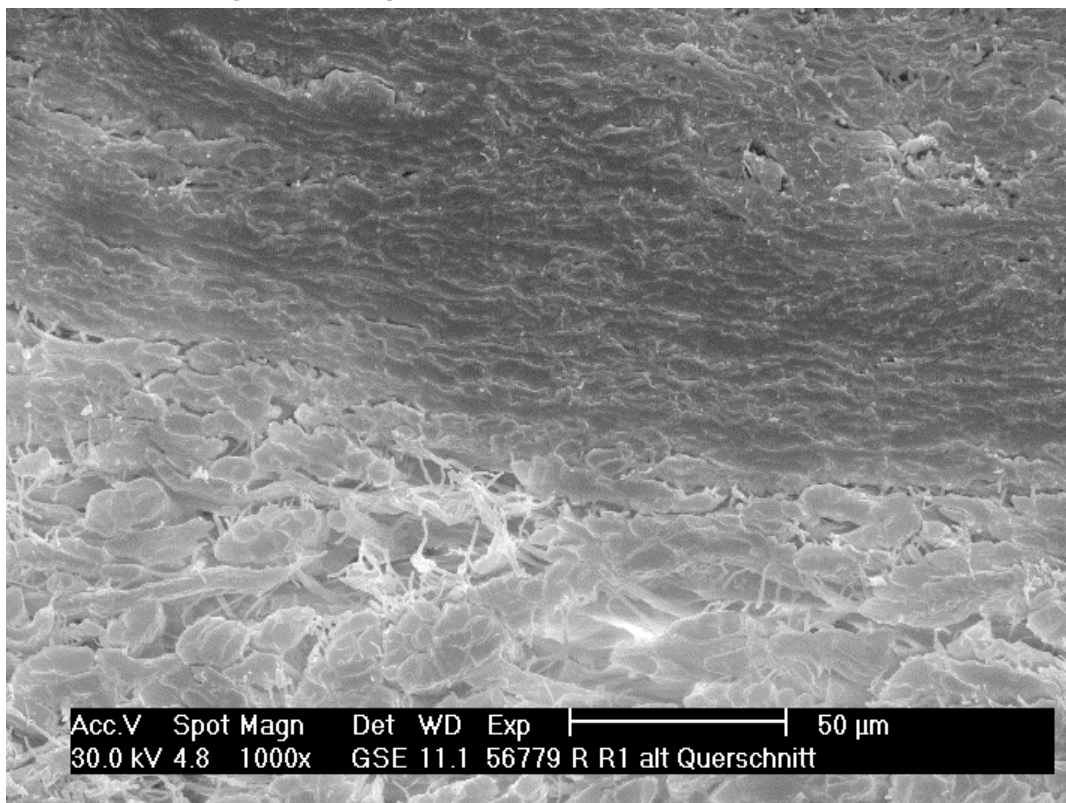
**Lederprobe mit Cire 213 neu nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



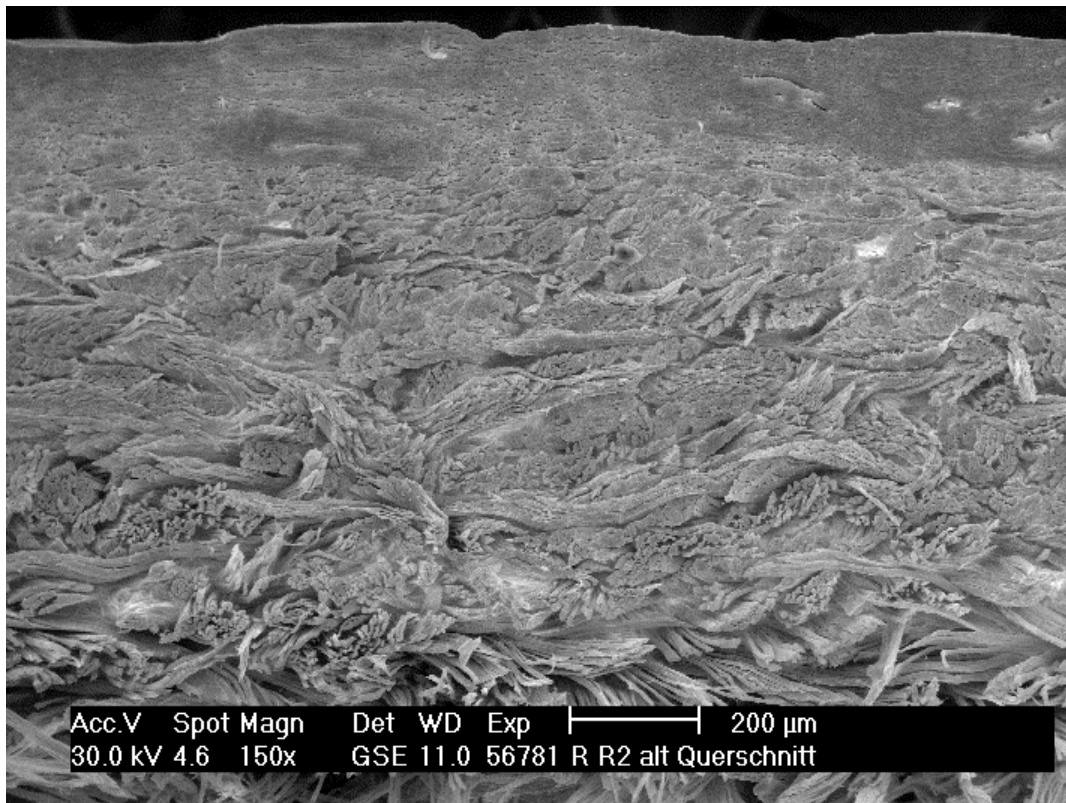
**Lederprobe mit Creme nach LARSEN alt nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



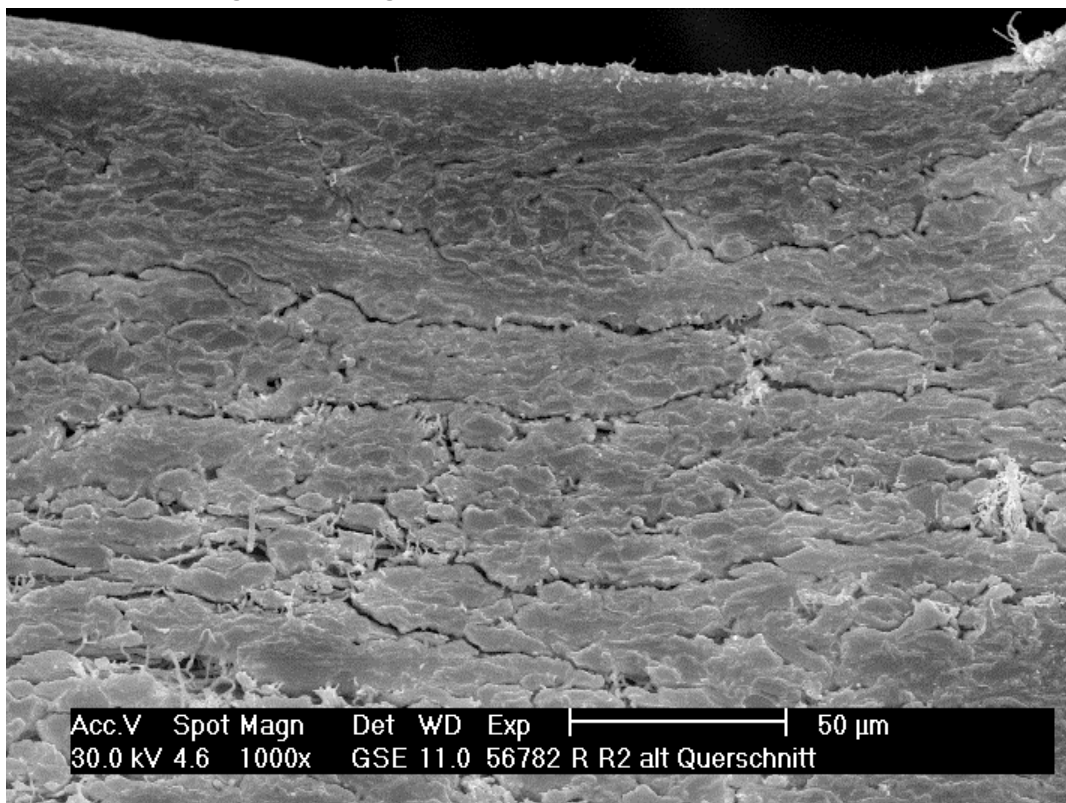
**Lederprobe mit Creme nach LARSEN alt nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



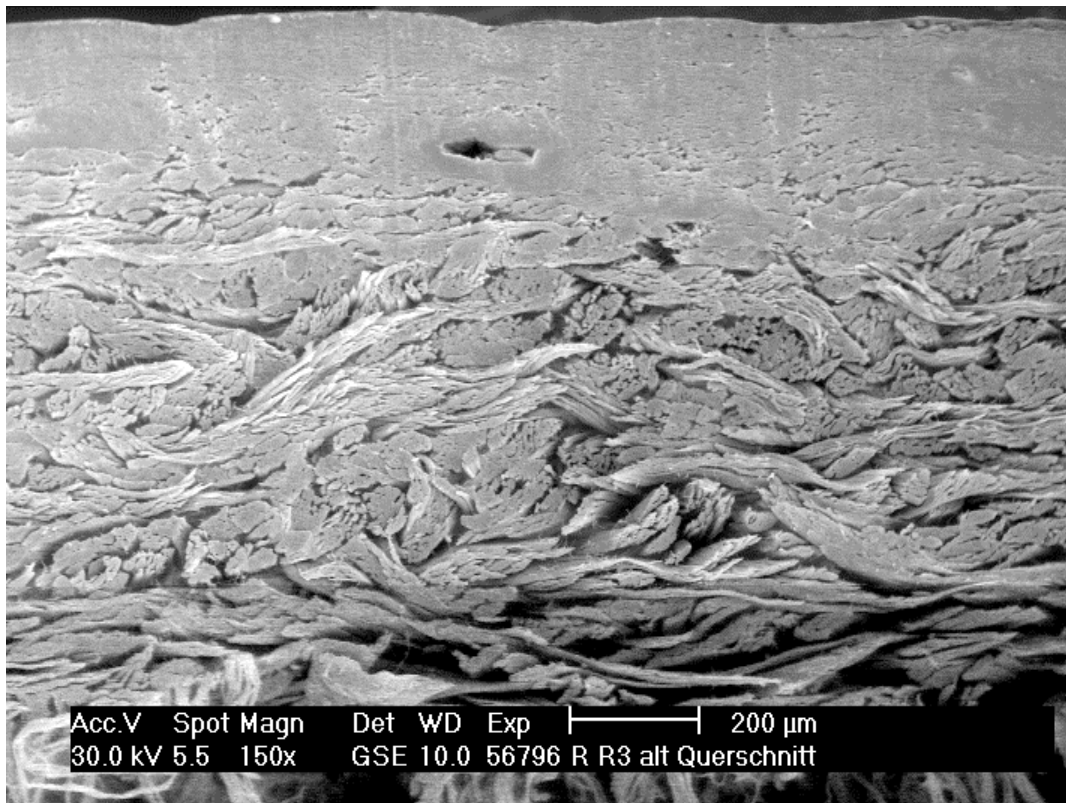
**Lederprobe mit Holländischer Emulsion alt nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



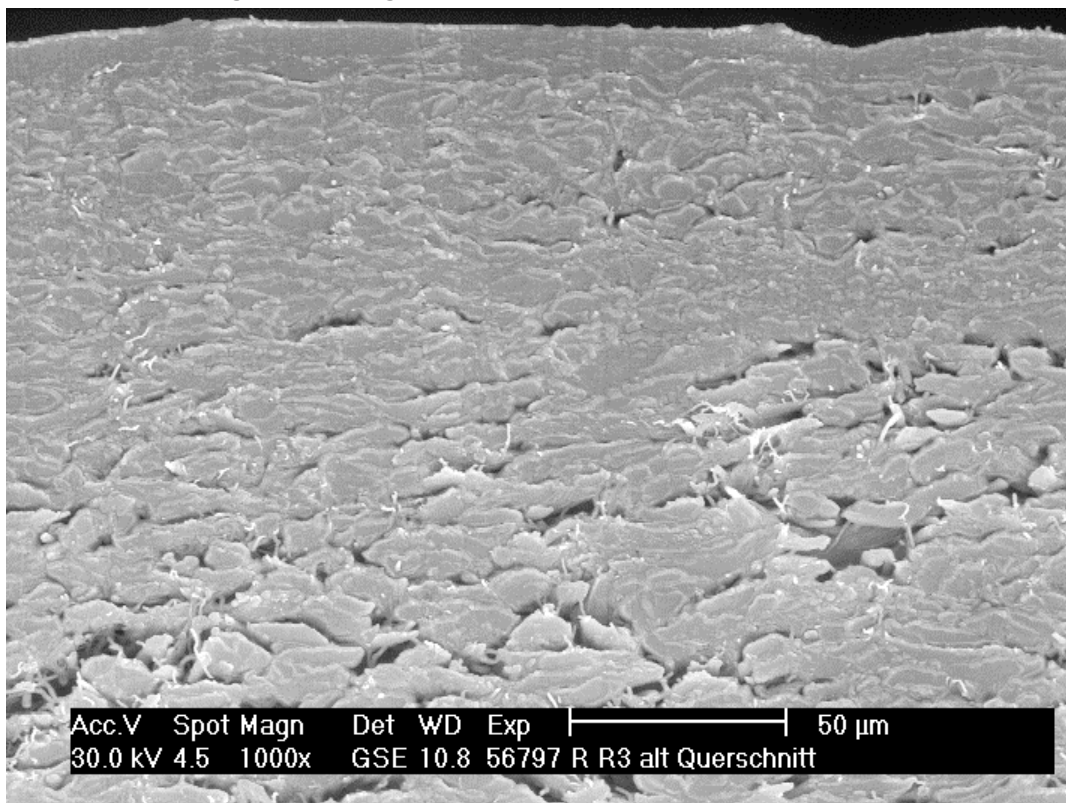
**Lederprobe mit Holländischer Emulsion alt nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



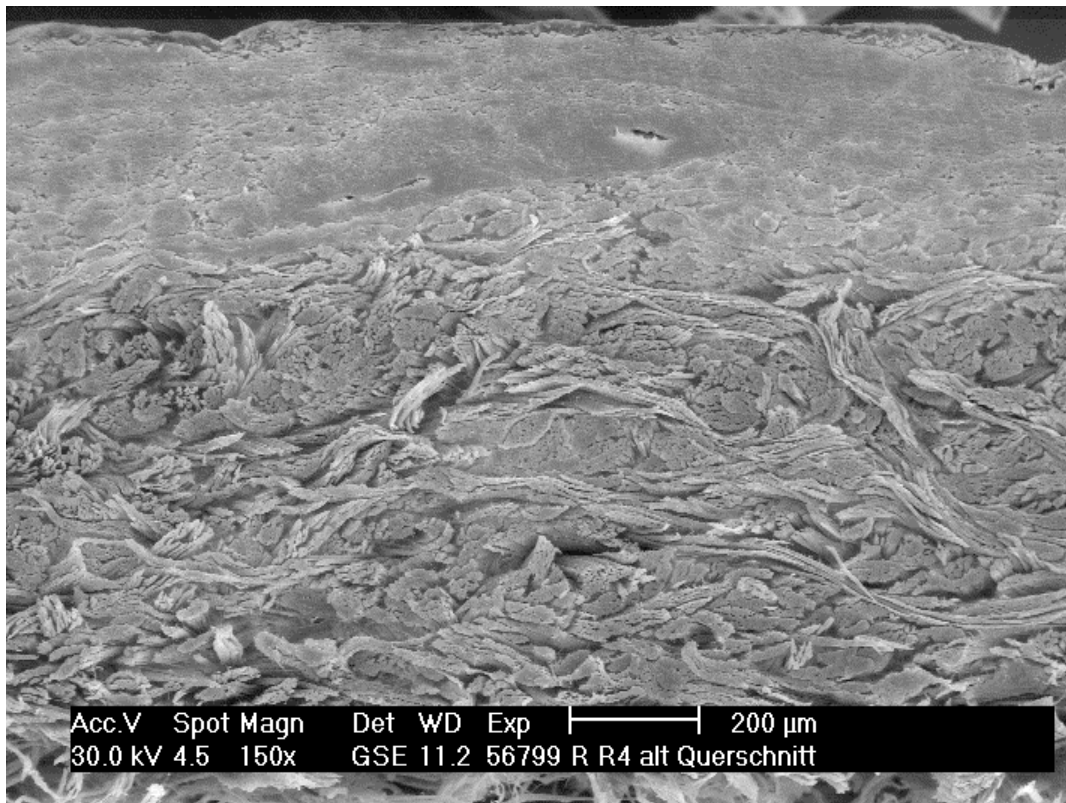
**Lederprobe mit Dressing nach FUCHS alt nachgefettet
(150fache Vergrößerung)**



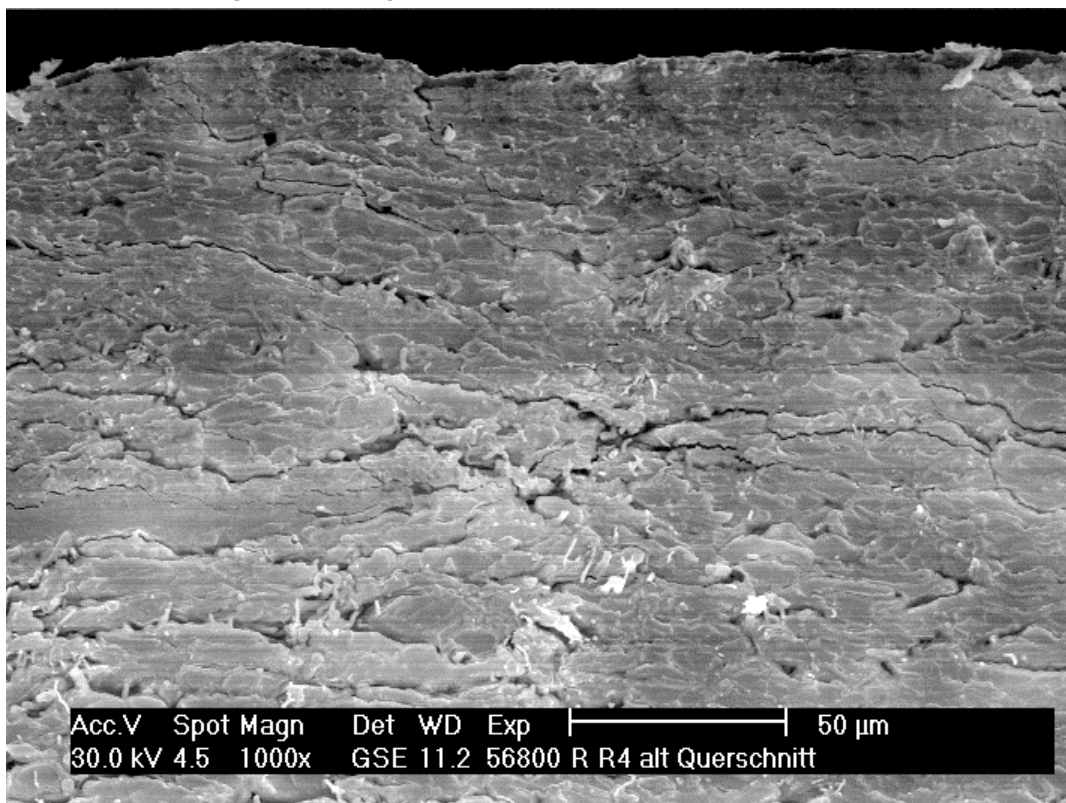
**Lederprobe mit Dressing nach FUCHS alt nachgefettet
(1000fache Vergrößerung)**



**Lederprobe mit Cire 213 alt nachgefettet
(150fache Vergrösserung)**

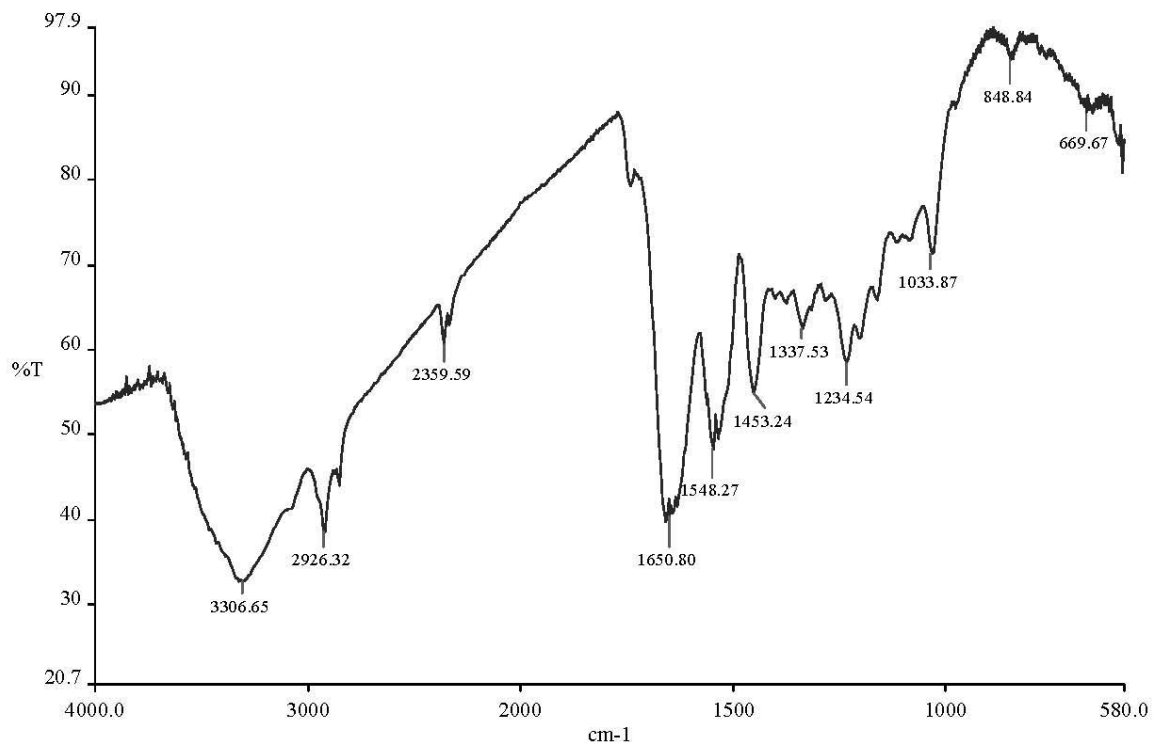
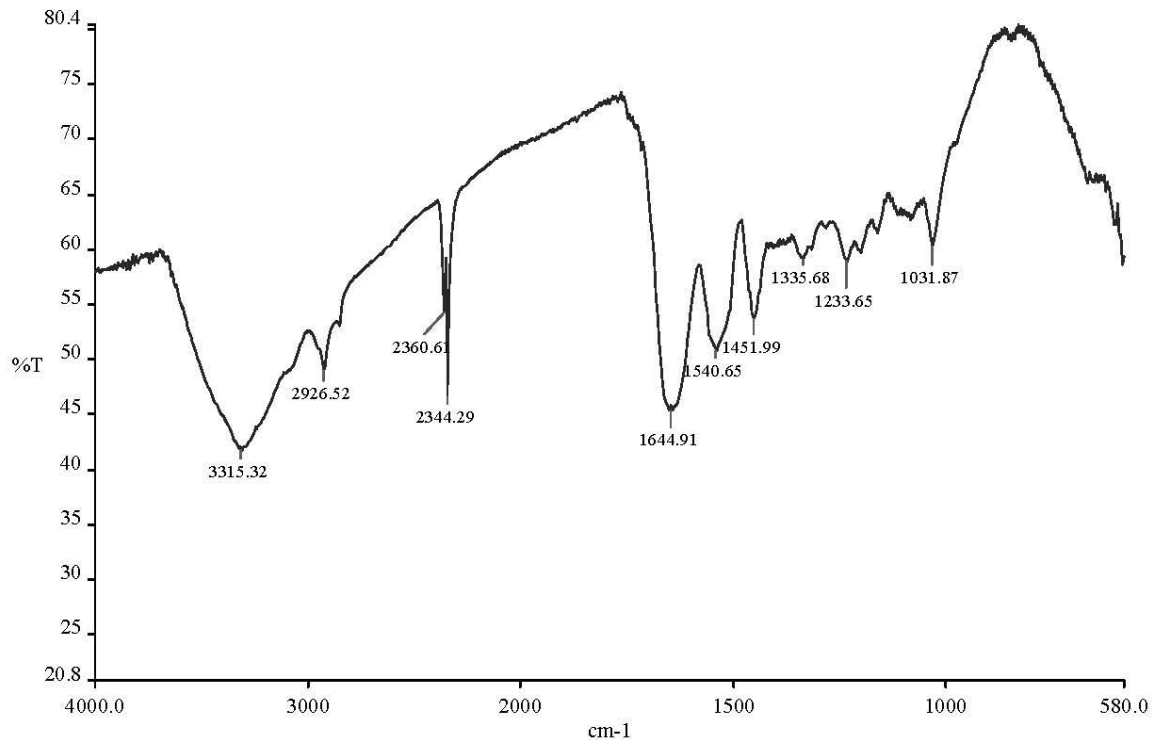


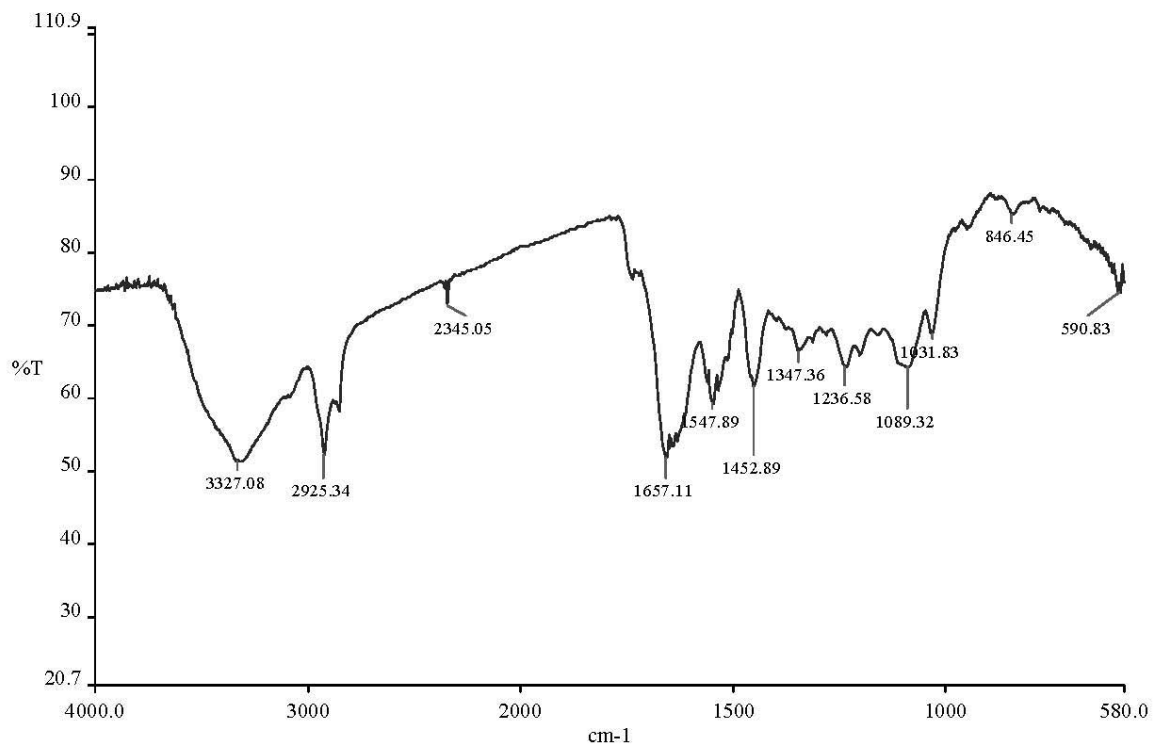
**Lederprobe mit Cire 213 alt nachgefettet
(1000fache Vergrösserung)**



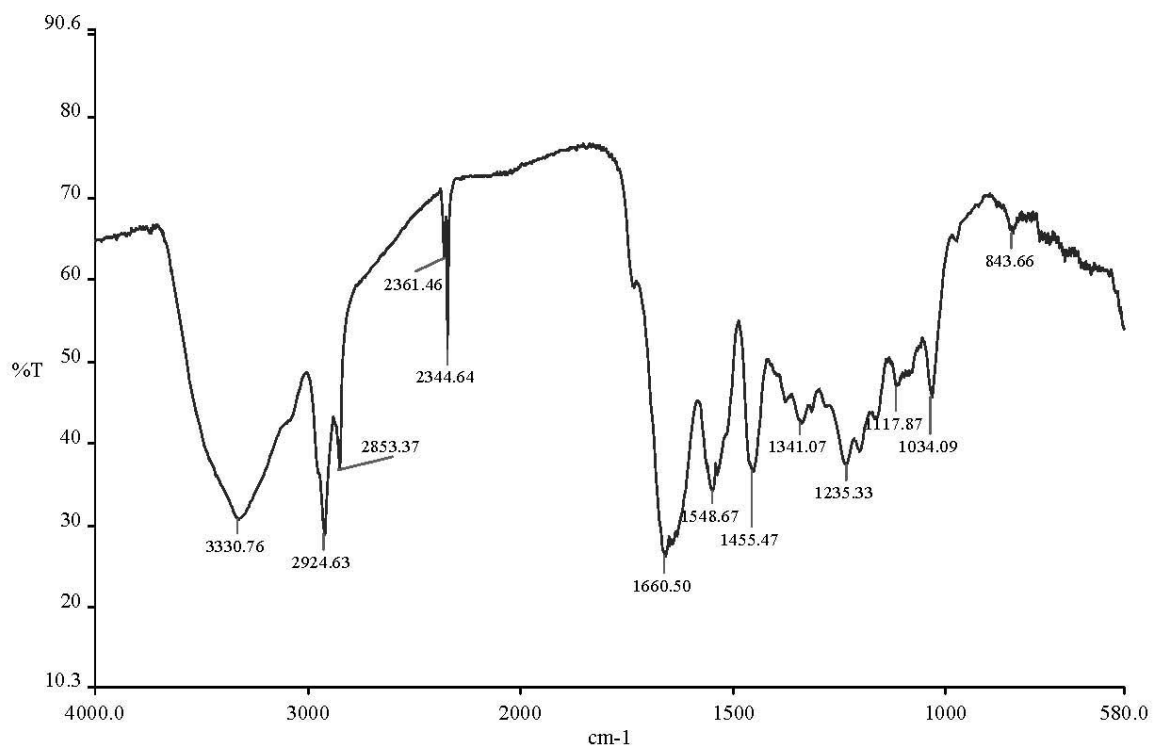
F. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

F.A FT-IR-Spektren der Narbenseiten

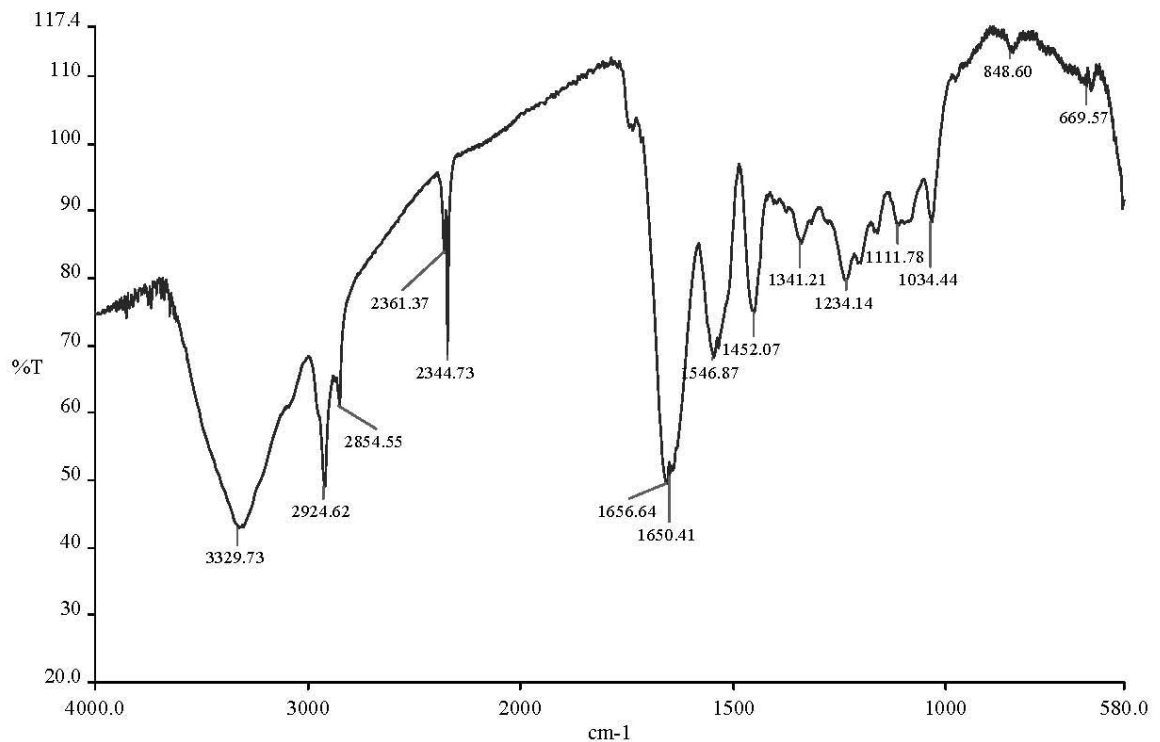




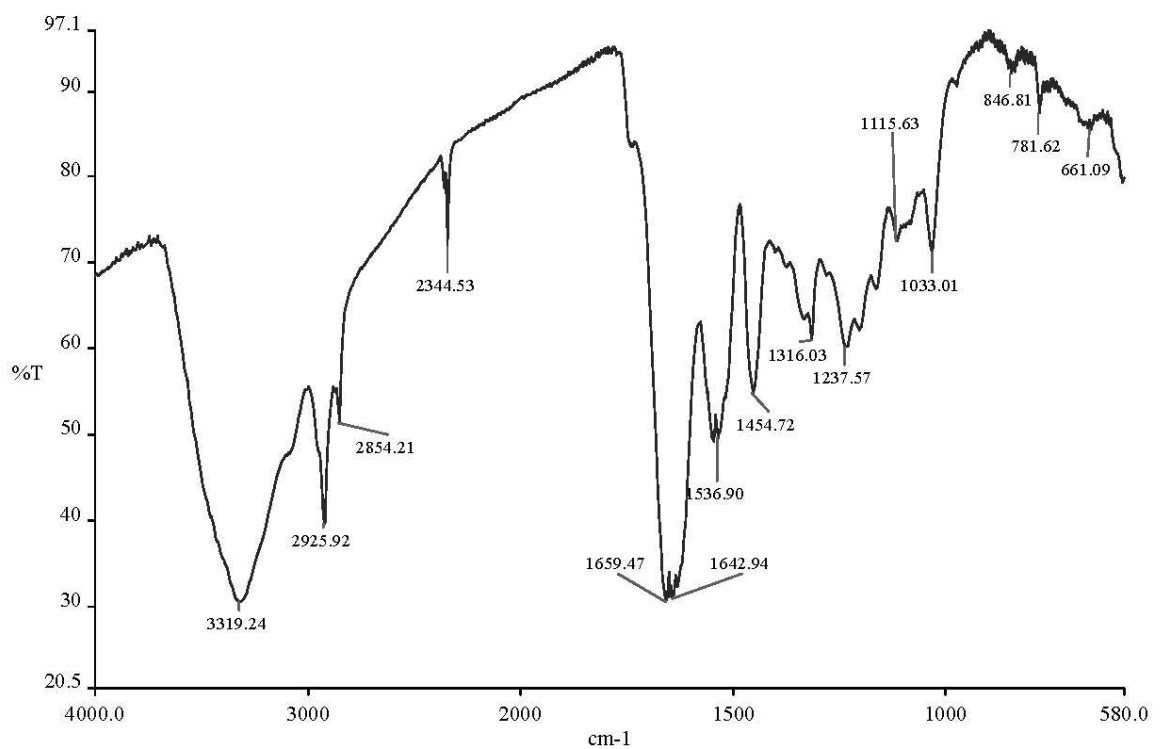
Spektrum der mit Holländischer Emulsion neu behandelten Narbenschicht



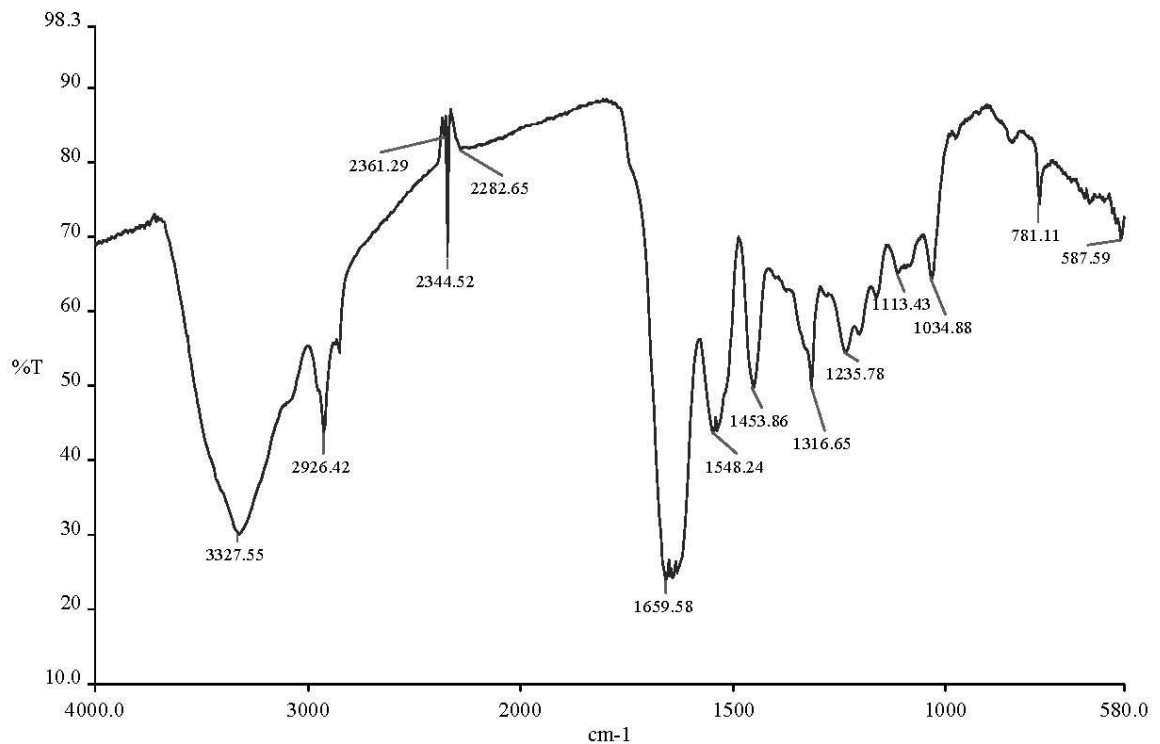
Spektrum der mit Dressing nach FUCHS neu behandelten Narbenschicht



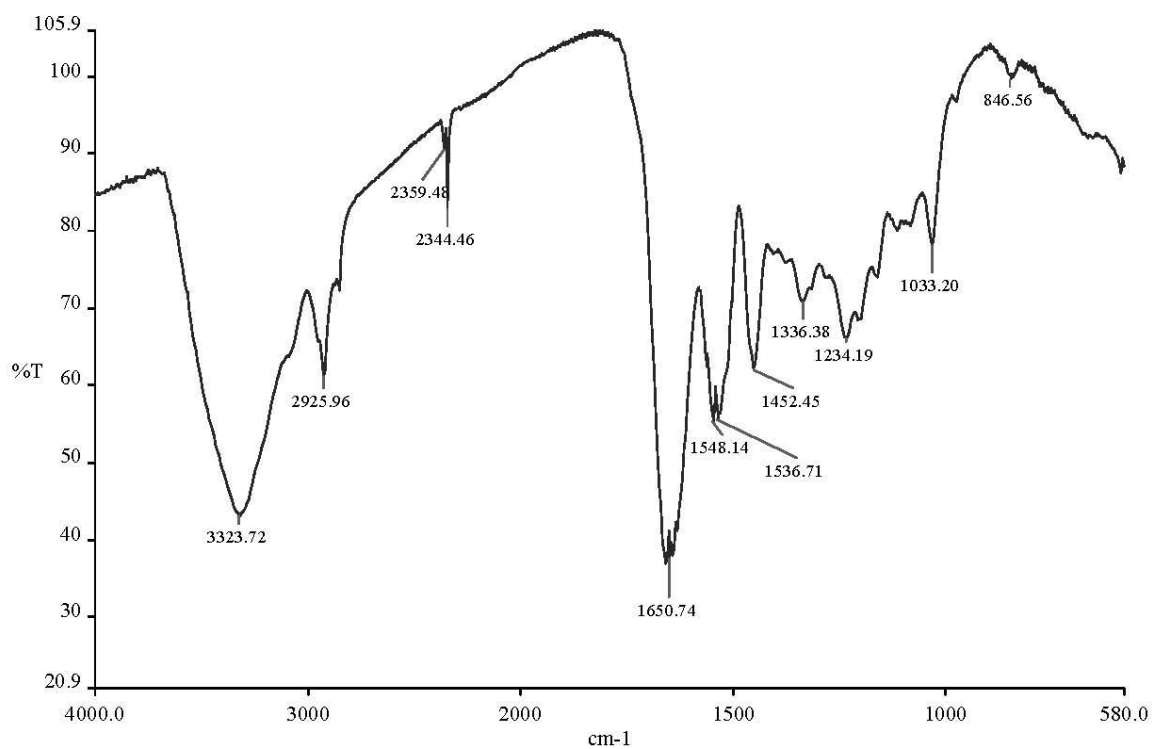
Spektrum der mit Cire 213 neu behandelten Narbenschicht



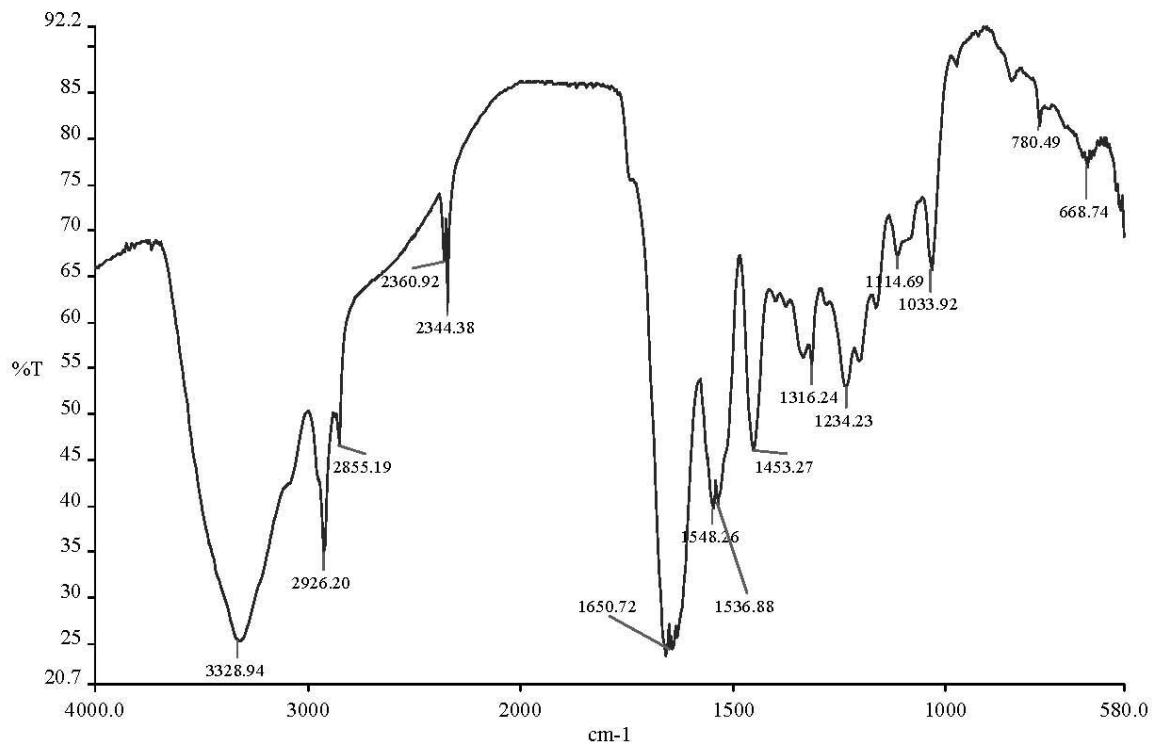
Spektrum der mit Creme nach LARSEN alt behandelten Narbenschicht



Spektrum der mit Holländischer Emulsion alt behandelten Narbenschicht

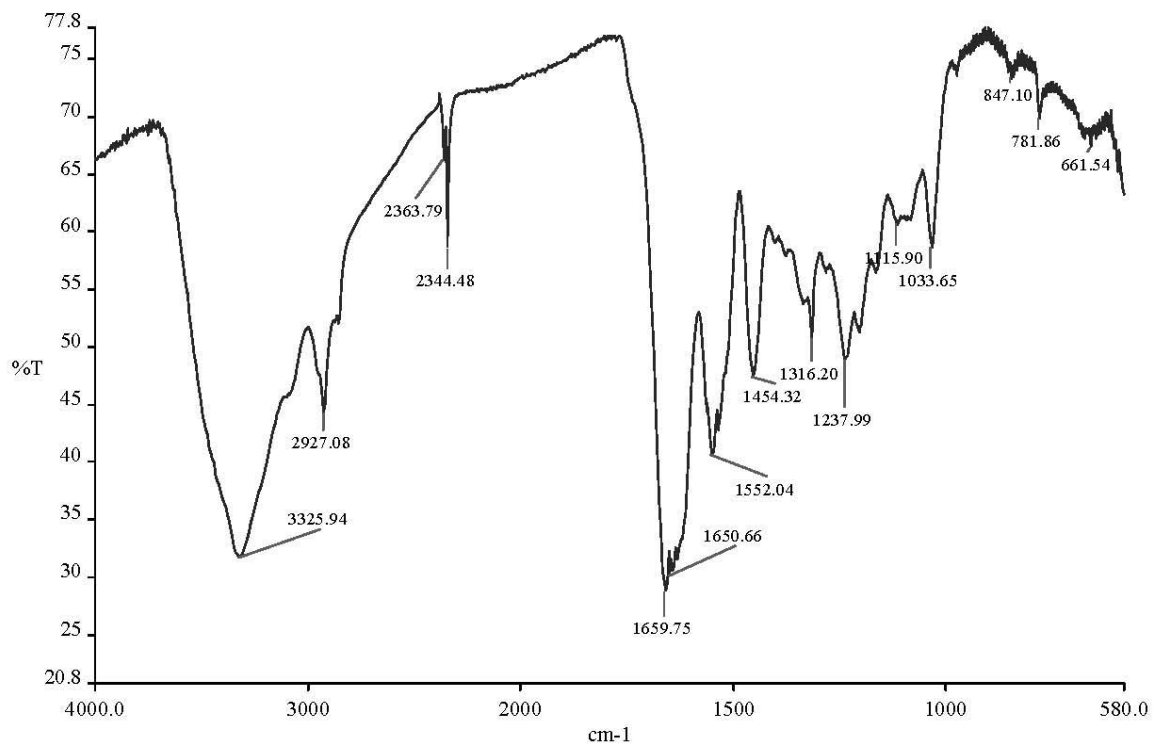


Spektrum der mit Dressing nach FUCHS alt behandelten Narbenschicht

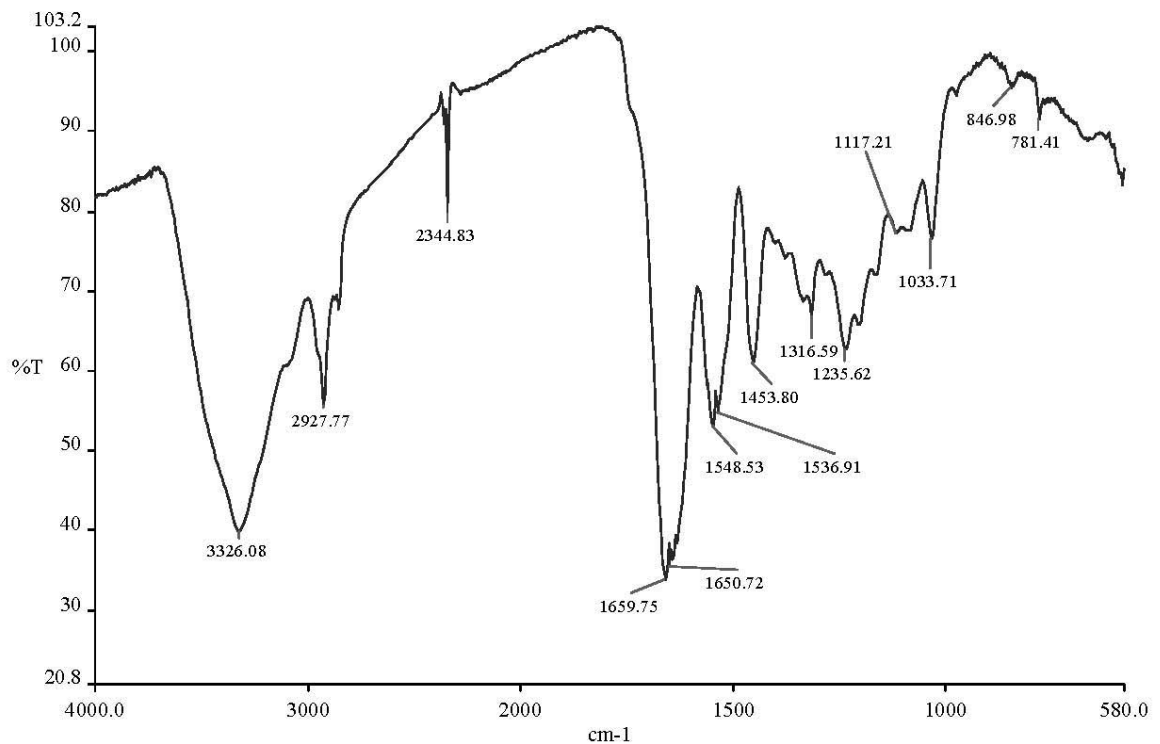


Spektrum der mit Cire 213 alt behandelten Narbenschicht

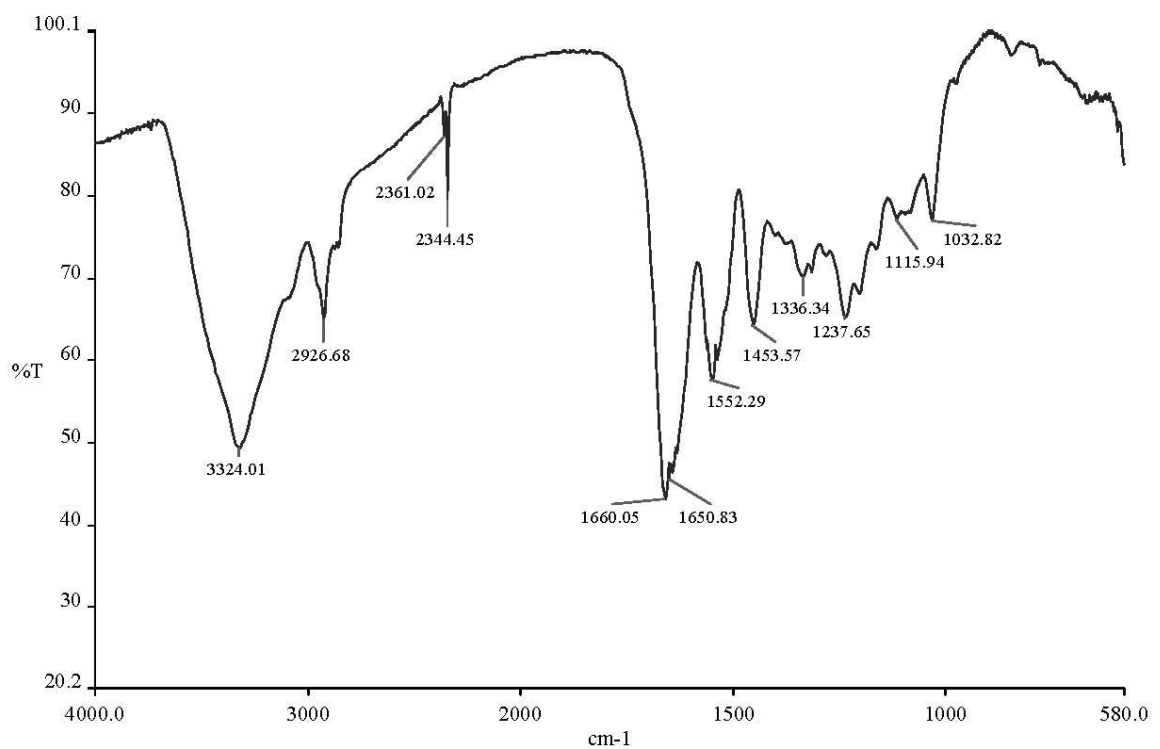
13.1 FT-IR-Spektren der Fleischseiten



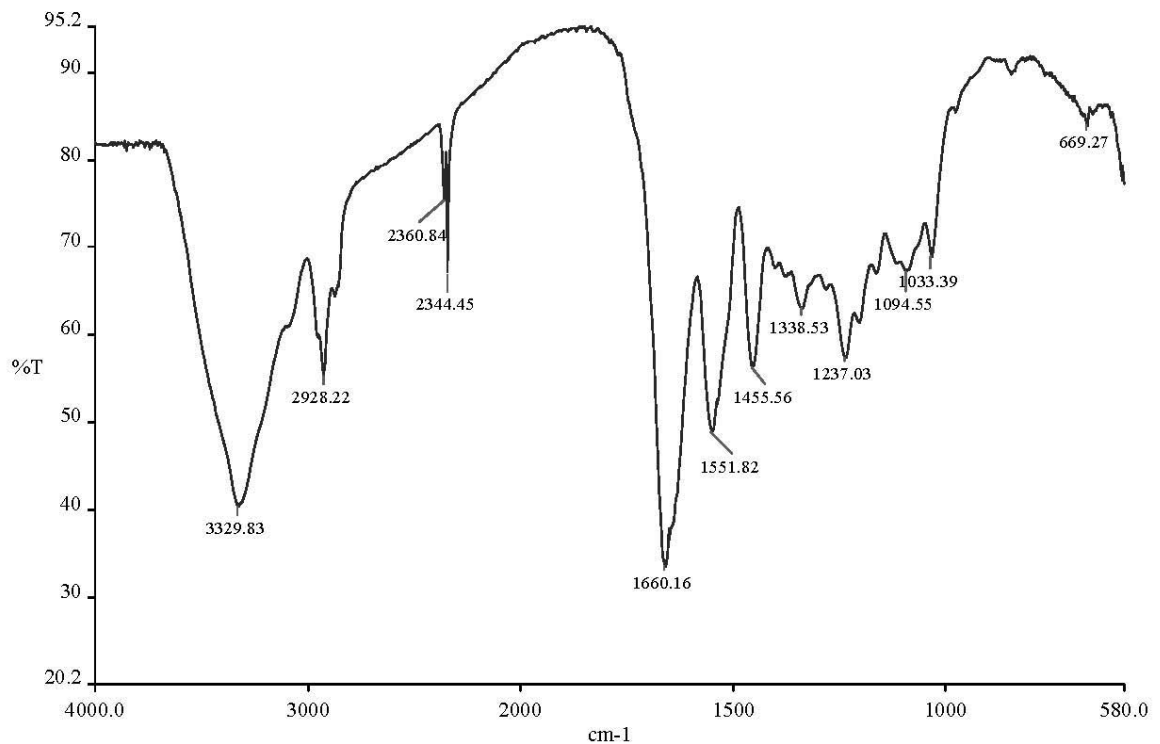
Spektrum der unbehandelten Fleischseite (Referenz)



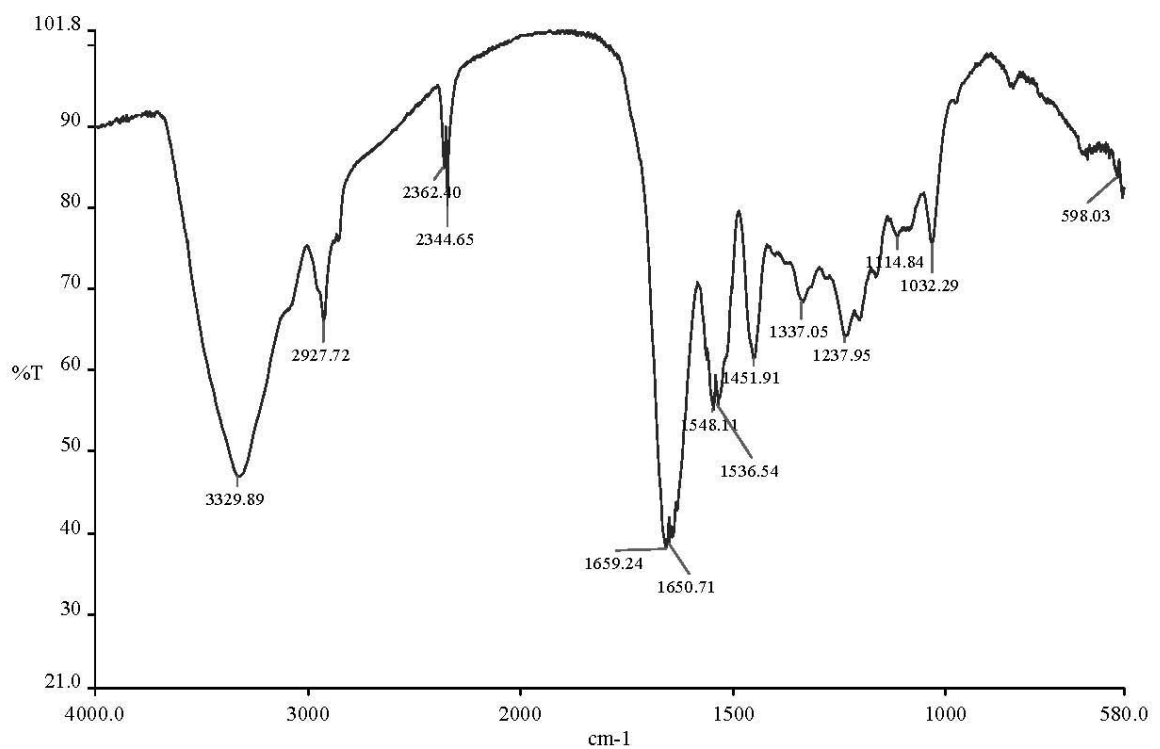
Spektrum der Fleischseite der mit Creme nach LARSEN neu behandelten Probe



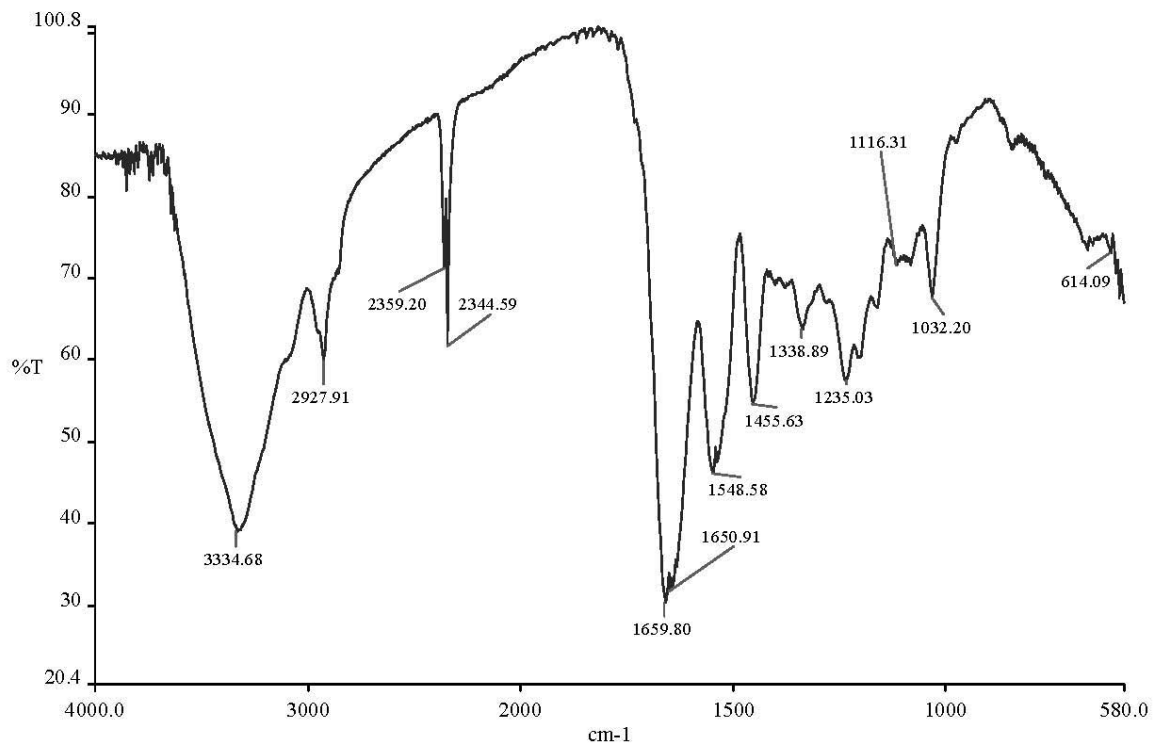
Spektrum der Fleischseite der mit Holländischer Emulsion neu behandelten Probe



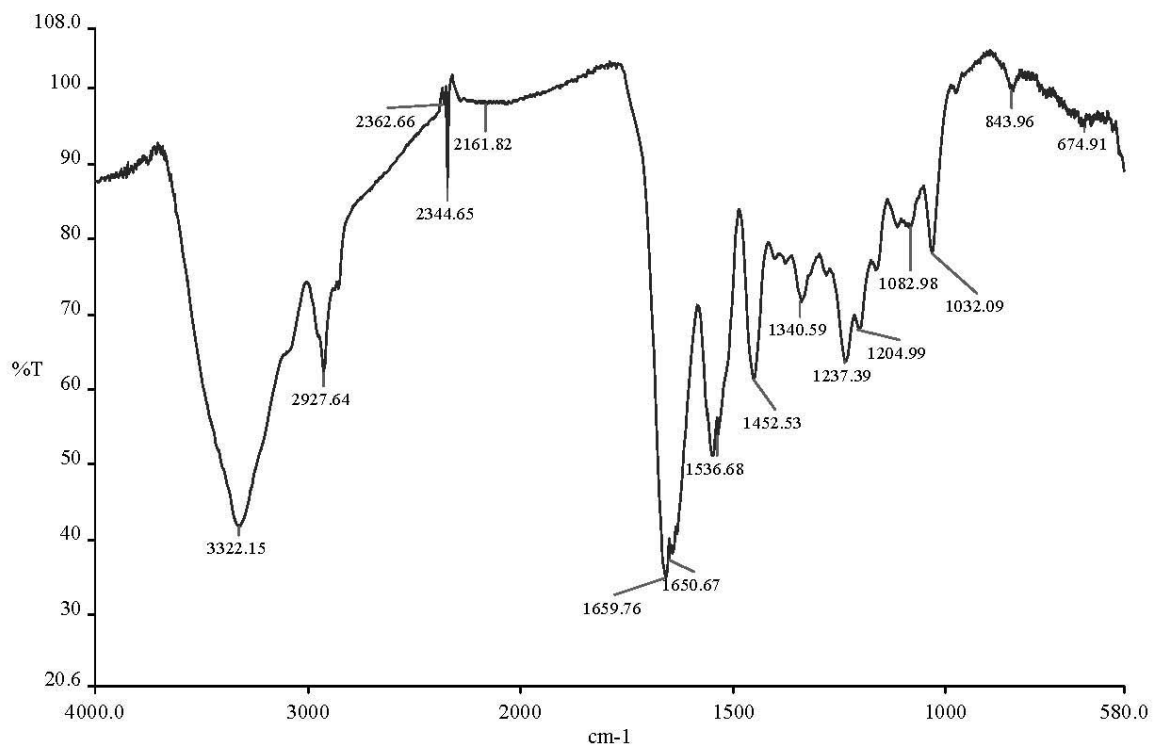
Spektrum der Fleischseite der mit Dressing nach FUCHS neu behandelten Probe



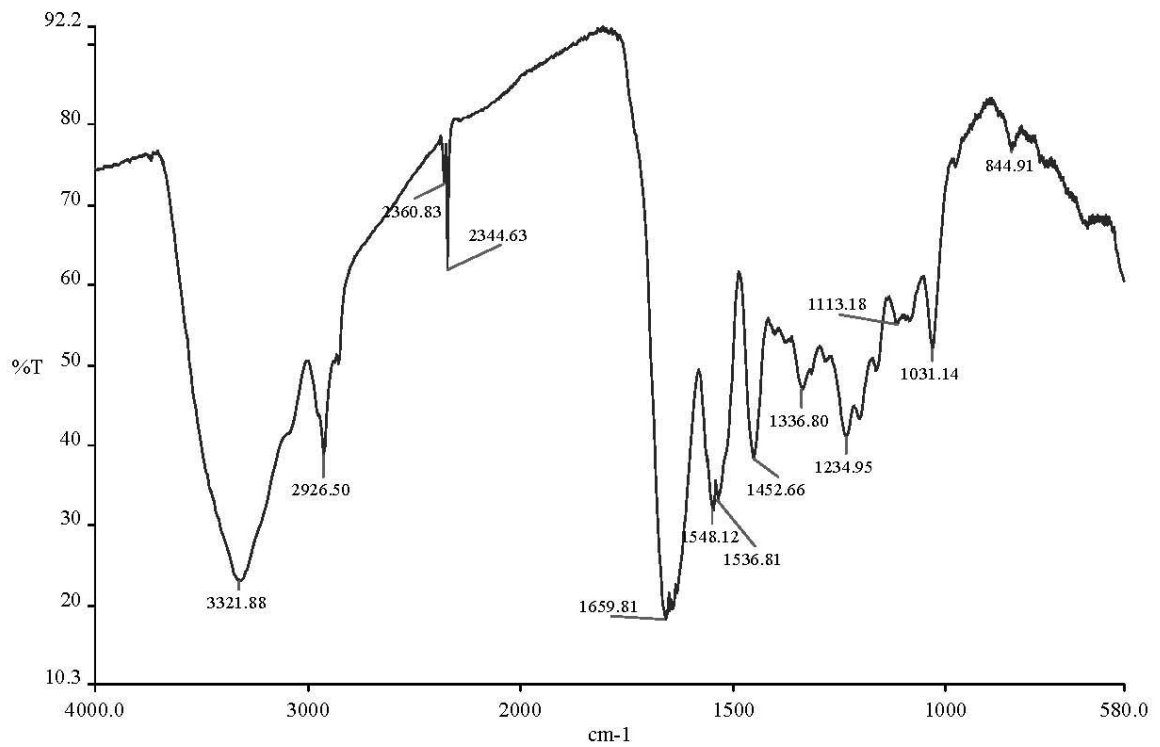
Spektrum der Fleischseite der mit Cire 213 neu behandelten Probe



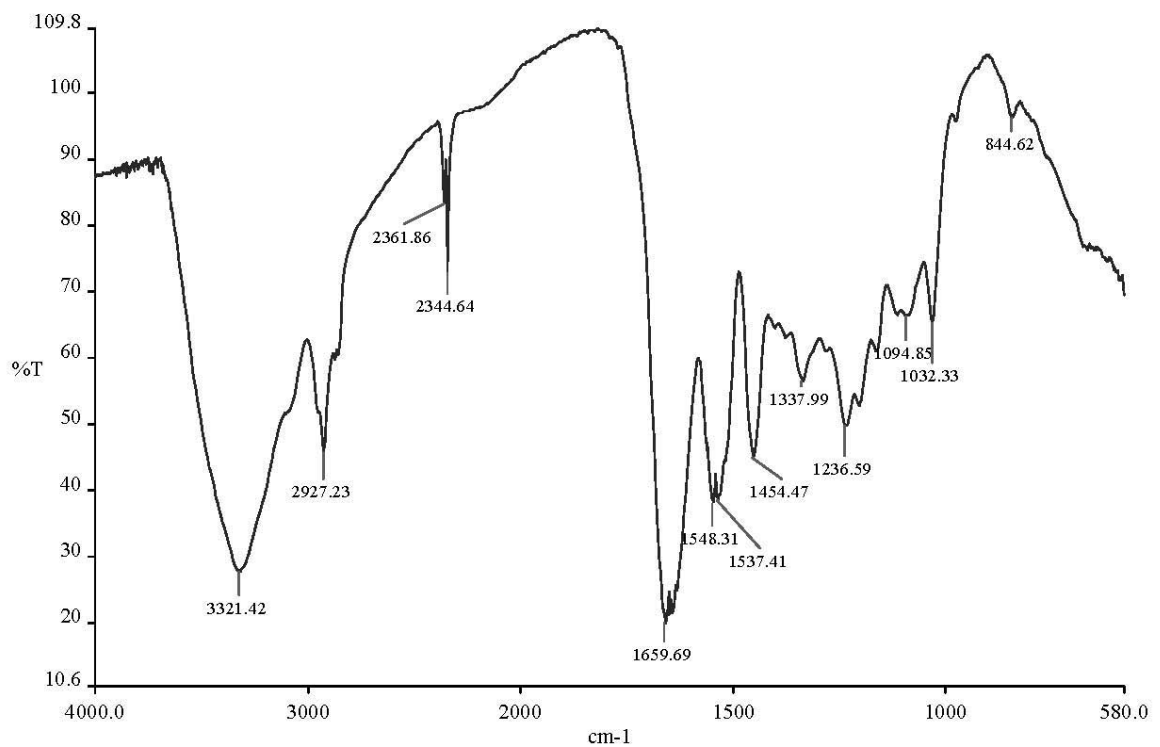
Spektrum der Fleischseite der mit Creme nach LARSEN alt behandelten Probe



Spektrum der Fleischseite der mit Holländischer Emulsion alt behandelten Probe



Spektrum der Fleischseite der mit Dressing nach FUCHS alt behandelten Probe



Spektrum der Fleischseite der mit Cire 213 alt behandelten Probe

G. Fettanfärbungen an Gefriermikrotomschnitten von Leder

Ungefärbte Referenz des Probenleders im Auflicht



Anfärbung eines komplett ungefetteten Ziegenleders im Auflicht



Anfärbung der ungefetteten Referenz im Auflicht



Anfärbung der mit Creme nach LARSEN neu behandelten Lederprobe



**Anfärbung der mit Creme nach
LARSEN alt behandelten Lederprobe**



**Anfärbung der mit Holländischer
Emulsion neu behandelten Lederprobe**



**Anfärbung der mit Holländischer
Emulsion alt behandelten Lederprobe**



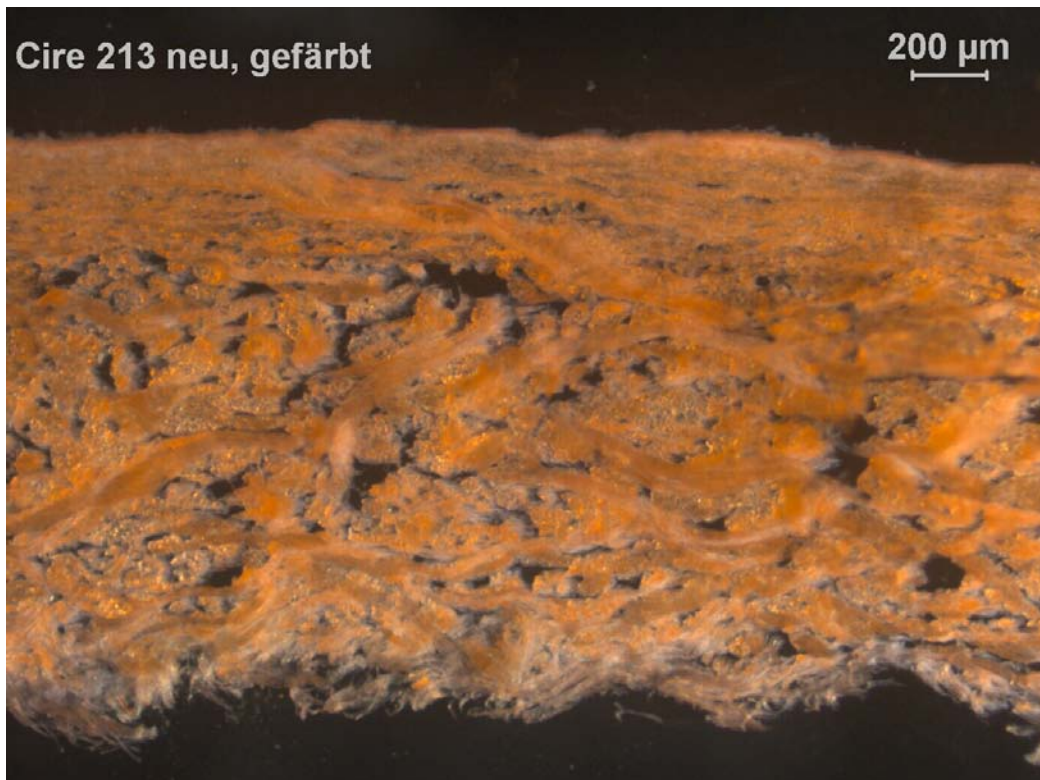
**Anfärbung der mit Dressing nach
FUCHS neu behandelten Lederprobe**



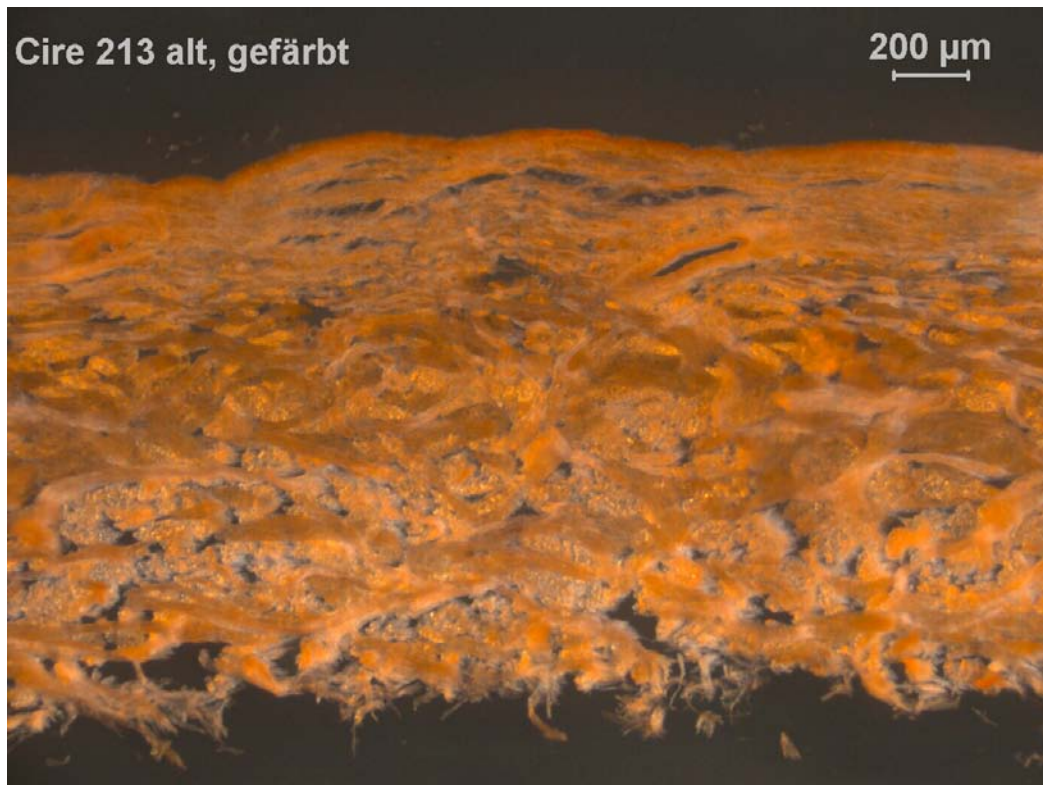
Anfärbung der mit Dressing nach FUCHS alt behandelten Lederprobe



Anfärbung der mit Cire 213 neu behandelten Lederprobe



Anfärbung der mit Cire 213 alt behandelten Lederprobe



H. Gaschromatographische Massenspektrometrie (GC-MS)

H.A Fettsäureverteilung in verschiedenen Klauenölen

	Gesättigt		Ungesättigt		
	Palmitins. (C16)	Stearins. (C18)	Öls. (C18-1)	Öls. Iso. (C18-1)	Linols. (C18-2)
Klauenöl, 2008 gekauft	21,43%	3,59%	41,25%	5,07%	15,72%
Klauenöl, 1996 gekauft	20,58%	1,25%	49,24%	5,88%	10,96%

H.B Fettsäureverteilung in verschiedenen Cire 213

	Gesättigt		Ungesättigt		
	Palmitins. (C16)	Stearins. (C18)	Öls. (C18-1)	Öls. Iso. (C18-1)	Linols. (C18-2)
Cire 213, 2008 gekauft	7,86%	9,16%	54,18%	2,06%	7,72%
Cire 213, 1999 gekauft	6,60%	9,28%	40,01%	4,74%	4,07%

H.C Verteilung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in klimatisch ungestressten und gestressten nachgefetteten Lederproben

	Gesättigt (C16, C18)		Ungesättigt (C16-1, C18-1, C18-1 Isomer)	
	klimatisch un- gestresst	klimatisch ge- stresst	klimatisch unge- stresst	klimatisch ge- stresst
Referenz	47,13%	34,63%	15,29%	8,21%
LARSEN	30,92%	43,49%	37,03%	23,07%
Holl. E.	24,75%	35,06%	58,85%	37,44%
FUCHS	29,98%	40,92%	30,70%	22,36%
Cire 213	34,23%	44,38%	43,63%	18,33%

H.D Fettsäureverteilung in klimatisch gestressten und ungestressten nach-gefetteten Lederproben

	Gesättigt		Ungesättigt		
	Palmitins. (C16)	Stearins. (C 18)	Öls. (C18-1)	Öls. Iso. (C18-1)	Linols. (C18-2)
Referenz, klimatisch ungestresst	20,36%	26,77%	12,34%	1,33%	1,61%
Referenz, klimatisch gestresst	14,95%	19,68%	6,38%	0,55%	1,29%
Creme nach LARSEN, klimatisch ungestresst	15,62%	15,30%	25,44%	2,67%	8,92%
Creme nach LARSEN, klimatisch gestresst	22,61%	20,88%	18,78%	1,71%	2,58%
Holländische Emulsion, klimatisch ungestresst	15,33%	9,42%	40,76%	3,50%	14,60%
Holländische Emulsion, klimatisch gestresst	21,88%	13,18%	31,59%	2,19%	3,66%
Dressing nach FUCHS, klimatisch ungestresst	14,40%	15,58%	27,22%	1,52%	1,95%
Dressing nach FUCHS, klimatisch gestresst	19,87%	21,05%	19,80%	1,53%	1,03%
Cire 213, klimatisch ungestresst	15,96%	18,27%	37,69%	2,45%	3,49%
Cire 213, klimatisch gestresst	19,59%	24,79%	15,52%	0,99%	1,82%

I. SELBSTÄNDIGKEITS-ERKLÄRUNG

Hiermit bekräftige ich, Kristina Blaschke, dass die vorliegende Arbeit von mir selbst verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Quellen als Hilfsmittel Verwendung fanden. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäss aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Bislang habe ich keiner anderen Prüfungskommission eine Arbeit gleichen Inhalts eingereicht.

Bern, 04.08. 2008

Kristina Blaschke