

LIT.: K. Rothemann, Das grosse Rezeptbuch der Haut- und Körperpflegemittel. A. Hüttig, Heidelberg 1962. — M. G. de Navarre, The chemistry and manufacture of cosmetics. Van Nostrand, Princeton-New York-Toronto-London 1962. — J. S. Jellinek, Kosmetologie. A. Hüttig, Heidelberg 1967. — F. Schaaf, Probleme der dermatologischen Grundlagenforschung. A. Hüttig, Heidelberg 1969. — A. Williams, Hair preparations. Noyes Development Co, Park Ridge, New Jersey 1969. — J. S. Jellinek, Formulation and function of cosmetics. Wiley-Interscience, New York 1970. — M. S. Balsam, E. Sagarin, Cosmetics, science and technology. Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronto 1972. — H. Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe. A. Hüttig, Heidelberg 1973. — R. G. Harry, The principles and practice of modern cosmetics. Chemical Publishing Co., New York 1973. — H. Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfümerie und Kosmetik. Wissenschaftliche Gesellschaft, Stuttgart 1974. — G. A. Nowak, Die kosmetischen Präparate. H. Ziolkowsky, Augsburg 1975.

M. Slovenc

KOŽARSTVO, preradba sirovih životinjskih koža kojom se dobivaju gotove kože. Ta preradba obuhvaća brojne kemijske, fizikalno-kemijske i mehaničke obradbe, a može se podijeliti u tri faze: pripremanje, štavljenje i dogotavljanje. Pod kožarstvom u širem smislu razumijeva se i dobivanje, konzerviranje i druge obradbe svježih životinjskih koža kao ishodne sirovine kožarske industrije. Krznarstvo je posebna grana kožarstva.

Kožarstvo je jedan od najstarijih zanata. Njime se čovjek bavio već u pretpovijesno doba, najprije da bi iskoristio kože ubijenih životinja za zaštitu svog tijela od vremenskih nepogoda i ozljeda, zatim za ukras i postepeno za brojne druge svrhe, npr. izradbu šatora, čamaca i sl. Nakon toga čovjek se počeo služiti kožom životinja kao sirovinom za različite zanate, kao npr. sedlarstvo, tapetarstvo i torbičarstvo.

Najvažniji proces preradbe sirovih koža, štavljenje, bio je poznat već prije 10000 godina. U najstarijem se provedbama štavljena sirova koža obrađivala mastima i moždinom. Taj se postupak ponegdje zadržao i do danas. Vrlo su stari i postupci štavjenja sirovih koža dimljenjem, biljnim štavilima i alaunom. Ta je pretpovijesna preradba koža često bila vrlo uspješna. Tako su se do danas sačuvali brojni predmeti od gotove kože izrađeni potkraj mlađeg kamenog doba.

U Egiptu je štavljenje i bojenje koža bilo vrlo rasprostranjeno već prije 5000 godina. Osim mnogih kožnih proizvoda, iz starog Egipta sačuvani su i slikovni prikazi kožarstva (sl. 1). Iz Egipta se kožarstvo proširilo u Mezopotamiju. Također su očuvani mnogi ostaci tadašnjih proizvoda od kože i prikazi kožarstva iz tih krajeva. Osim toga, iz Mezopotamije potječu i prvi sačuvani zapisi o proizvodnji gotovih koža.



Sl. 1. Kožarska radionica u starom Egiptu



Sl. 2. Srednjovjekovna štavionica koža (Njemačka, potkraj XVI st.)

Također su sačuvani brojni predmeti od kože i opisi kožarske proizvodnje iz doba stare Grčke i Rimskog Carstva. U Pompejima je iskopana cijela kožarska radionica s alatom iz tog vremena.

U srednjem vijeku nije bilo većeg napretka kožarstva (sl. 2), osim što su Mauri prenijeli postupak štavjenja koža biljnim štavilima s istoka u Španjolsku, odakle se proširio po čitavoj Evropi. U to doba nastali su kožarski cehovi, koji su isprva udruživali proizvođače i prerađivače gotovih koža. Cehovi su strogim propisima utvrđivali i načine preradbe kože. Zbog toga je njihov utjecaj, isprva povoljan na kakvoću gotovih koža i zaštitu potrošača, kasnije sprečavao svaki napredak postupaka preradbe i razvoj kožarske proizvodnje.

Početkom XVIII st. začel je razvoj kožarskih manufaktura i znanstvenih spoznaja, koje su omogućile postepeno uvođenje novih proizvodnih postupaka. Iz tog doba potječe i prva sačuvana knjiga o kožarstvu (kožarska enciklopedija *L'Art du tanneur*, Paris 1744), koju je napisao J. de Lalande na poticaj Francuske akademije znanosti.

Kožarstvo je počelo brže napredovati tek u XIX st. kad je primjena parnog stroja uvjetovala opće ubrzanje razvoja industrije. To je omogućilo da se u kožarsku proizvodnju uvedu rotacijske bačve i time poboljša obrada koža u tekućinama, te raznovrsni strojevi za mehaničku obradu koža i koncentrirani biljni štavni ekstrakti.

W. Eitner je 1860. u kožarstvo uveo upotrebu natrij-sulfida za labavljenje dlaka. U to vrijeme počela su se u kožarstvu upotrebljavati i sintetska bojila. Ona su ubrzo istisnula iz upotrebe prirodna bojila te omogućila proizvodnju gotovih koža svih boja. Eitner je u Beču (1874) osnovao prvi znanstveni kožarski institut i počeo izdavati časopis *Der Gerber*.

U SAD je A. Schulz (1883) patentirao prvi upotrebljivi postupak kromnog štavjenja, i to u dvije kupelji. Deset godina kasnije, također u Americi, M. Dennis je izradio postupak kromnog štavjenja u jednoj kupelji. Tim postupcima dobivena koža, nazvana *boks*, nakon nekoliko godina potpuno je istisnula iz upotrebe biljno štavljene kože za gornje dijelove obuće i neke druge svrhe.

Mjesto nehygienjskih postupaka sa životinjskim izmetinama, koje su se ranije upotrebljavali za nagrizanje koža, a teško su se dali kontrolirati, O. Röhm je 1907. godine uveo postupke s enzimatskim preparatima. E. Stiasny je 1911. godine proizveo prvo upotrebljivo sintetsko štavilo (Neradol D). U isto vrijeme uvedeno je u kožarstvo i mašćenje emulzijama sulfatiranih ulja.

Između dva svjetska rata, a osobito poslije drugoga, znanstvena su objašnjenja kožarskih procesa omogućila istiskivanje tradicionalne konzervativnosti i empirije iz kožarske industrije. Time je ostvaren donedavno gotovo nezamislivi napredak kožarstva. Izmijenjeni su gotovo svi postupci proizvodnje gotovih koža primjenom novih kemijskih sredstava te bitnim usavršavanjem strojeva i naprava za njihovu obradu. Osobito su unaprijeđeni procesi štavjenja i pokrivnog bojenja, a uvedeni su i brojni potpuno novi postupci, kao npr. dotjerivanje izgleda lica (brušenjem i nanošenjem umjetnog lica emulzijama umjetnih smola ili kaširanjem) te sušenje ljepljenjem i u vakuumu. Konstrukcija protočnih strojeva za gotovo sve operacije omogućila je početak kompleksne mehanizacije i automatizacije postupaka i preradbe koža. Time je kožarstvo, sve do nedavno konzervativna zanatska vještina, prešlo u suvremenu industriju na znanstvenim spoznajama. Taj proces još nije završen.

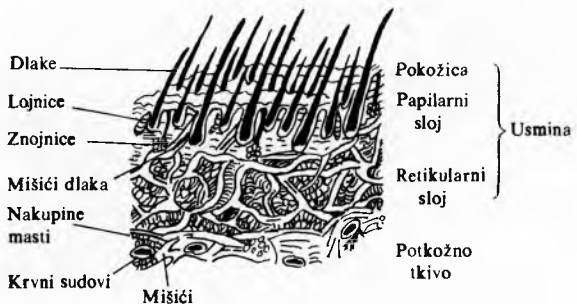
SIROVE KOŽE

Za kakvoću sirovih koža i proces njihove preradbe u gotove kože važna je njihova građa (struktura), kemijski sastav, način na koji su dobivene i konzervirane, te osobito njihove pogreške. Vrsta sirovih koža, s obzirom na životinje od kojih su dobivene, najviše određuje njihova svojstva i namjenu.

Građa sirovih koža. Glavne sirovine kožarstva jesu kože samo nekih sisavaca, a donekle i kože nekih drugih kralježnjaka. Općenito se pod sirovom kožom razumijeva vanjski omotač tijela odvojen s ubijenih životinja.

Funkcija je kože za života životinje vrlo složena. Među ostalim, koža je važan čimbenik jer održava temperaturu tijela životinje na stalnoj razini i zaštićuje ju od štetnih vanjskih utjecaja.

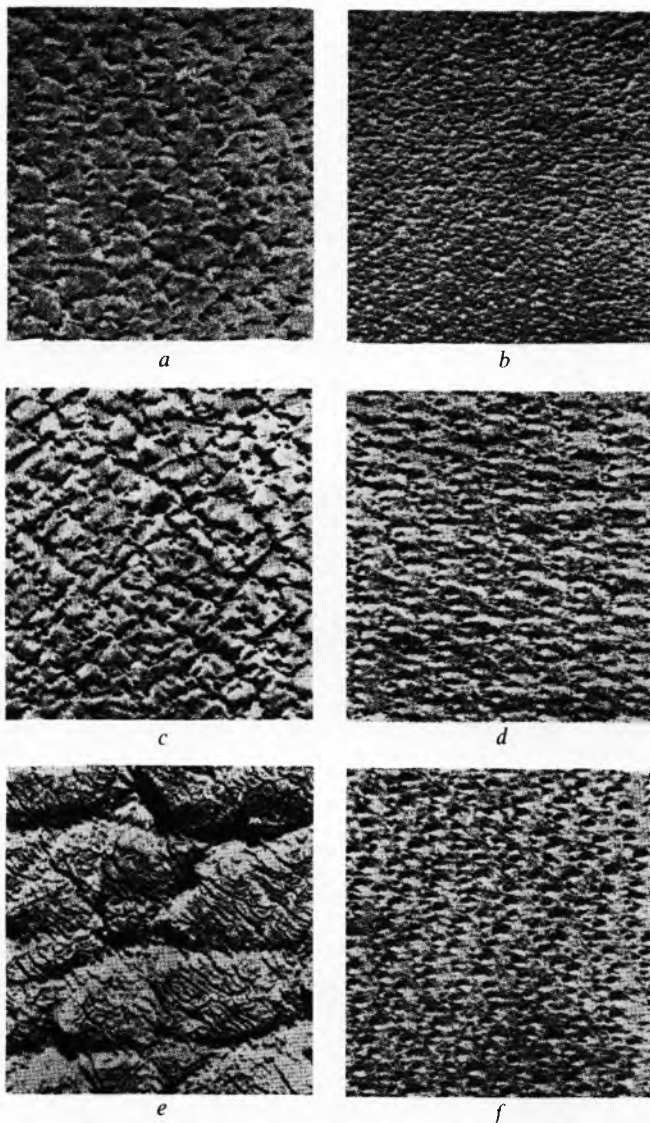
Općenito, životinjske kože imaju tri jasno razgraničena sloja (sl. 3): *vanjski* (pokožica, *pousmina*, *epidermis*), *srednji* (usmina, *corium*, *cutis*, *derma*) i *unutrašnji sloj* (potkožno tkivo, supkutano tkivo, *subcutis*) kojim je koža vezana za ostale dijelove tijela životinje. Pokožica čini obično 1-2%, usmina 80-95%, a potkožno tkivo 3-20% debljine životinjskih koža.



Sl. 3. Struktura kože

I u živom organizmu stanice su vanjskih slojeva pokožice mrtve i tvore orožnjelu, kemijski vrlo otpornu zaštitnu opnu. Stanice su njenih unutrašnjih slojeva žive, rastu i umnožavaju se. Pokožica zadire u vanjski sloj usmine na brojnim mjestima tvoreći udubine (pore) u kojima se nalaze korijeni dlaka te

žlijezde znojnice i lojnice. Pokožica je za kožarsku preradbu nekorisna, pa se uklanja tokom pripremnih radova zajedno s dlakama i drugim suvišnim dijelovima sirovih koža. Nakon toga na površini kože ostaju pore, koje zajedno s bradavicama (*papilama*) usmine tvore tzv. *sliku lica* (sl. 4), specifičnu za svaku vrstu životinjske kože.



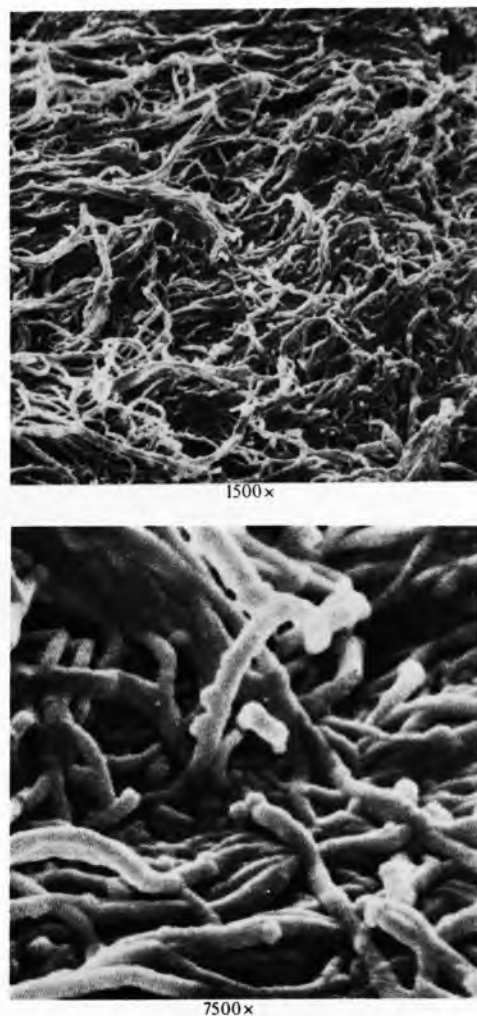
Sl. 4. Slika lica kože: a goveđe, b teleće, c ovčje, d kozje, e svinjske, f konjske

Usmina je s kožarskog gledišta najvažniji sloj sirovih koža, jer jedini služi za proizvodnju gotove kože. Jasno je odvojena od pokožice, a pretežno se sastoji od čvrstog, vezivnog tkiva, kojemu su vlakna od bjelančevina (v. *Bjelančevine*, TE 2, str. 50), uglavnom kolagena (obično više od 90% suhe tvari usmine). Kolagenska vlakna usmine izgrađena su od brojnih paralelnih osnovnih niti (fibrila), koje prelaze iz sastava jednih vlakna u druga, čime se mijenjaju debljine tih vlakana. Tako su kolagenska vlakna usmine međusobno urasla i isprepletena u svim smjerovima prostora, te nemaju slobodnih krajeva. Takva građa uvjetuje posebna mehanička svojstva prirodne kože, tako da se na oštećenim mjestima lako dalje ne trga, a pod utjecajem vanjskih sila najprije popušta i isteže se, pa tek zatim pruža razmjerno velik otpor.

Osim kolagenskih, usmina sadrži i malo (obično ~1% od suhe tvari) elastinskih vlakana. Ova vlakna nisu građena od fibrila, već su homogena, a djeluju kao neka vrsta skeletne konstrukcije. Usmina sadrži još i manje količine mišićnog i masnog tkiva, krvnih žila, živaca i izoliranih stanica (*fibro-*

plasta) koje proizvode kolagenska vlakna i obnavljaju kožno tkivo kad je ozlijeđeno.

Usmina ima obično dva sloja, vanjski (*papilarni*) i unutrašnji (*retikularni*). U papilarni sloj zalazi pokožica s dlačnim korijenima i žlijezdama, a sadrži i više stanica i elastinskih vlakana nego retikularni sloj. Nakon uklanjanja ovih sastojina tokom pripremnih radova papilarni sloj je rahlije građe, iako su njegova vlakna razmjerno tanka i gusto isprepletena (sl. 5). Kolagenska vlakna papilarnog sloja teku pretežno paralelno s površinom kože, a njihova je finoća i gustoća spleta to veća što su bliže vanjskoj površini. Na površini papilarnog sloja (tzv. *opni lica*), koji tvori lice gotove kože, gustoća spleta vlakana toliko je velika da još i pod razmjerno velikim povećanjem stvara dojam homogenog staklastog sloja.



Sl. 5. Snimka rasterskim elektronskim mikroskopom kolagenskih vlakana kromno uštavljene svinjske kože

Granica papilarnog i retikularnog sloja jest ravnina na razini korijena dlake. Omjer debljine papilarnog i retikularnog sloja veoma varira, u prvom redu prema vrsti kože i drugim faktorima. Tako je, npr., taj omjer u govedim kožama 1:4, telećim 1:2, kozjim 1:1, dok svinjske imaju samo papilarni sloj jer im dlake prodiru kroz cijelu usminu.

Retikularni sloj sastoji se gotovo isključivo od razmjerno debljih i rahljih kolagenskih vlakana, isprepletenih obično podjednako u svim smjerovima prostora. Kako uz to ne sadrži znatnije količine drugih sastojina koje bi se uklanjale tokom preradbe, to najviše retikularni sloj određuje fizikalna svojstva gotove kože.

Na unutrašnjoj strani usmina postepeno prelazi u potkožno (supkutano) tkivo, koje rijetko sadrži isprepletena vlakna vezivnog tkiva i često je prožeto većim naslagama masnog i

mišićnog tkiva. Uklanja se tokom preradbe, a dobiveni otpadak, *mesina* (5–18% od ulazne težine sirovih koža), upotrebljava se za proizvodnju tutkala, krmiva ili gnojiva.

Kožarska vrijednost pojedinih vrsta sirovih koža veoma zavisi od strukture, debljine i omjera njenih slojeva. Budući da su te karakteristike različite i na različitim dijelovima svake pojedinice kože, različite su i kožarske vrijednosti tih dijelova. Obično je debljina leđnih dijelova kože (jezgre kože, *krupona*) najmanje neujednačena, a njihovo je vezivno tkivo najgušće i najčvršće, pa imaju bolja fizikalna svojstva i time veću kožarsku vrijednost od perifernih dijelova (potrbušina, vrat, glava). Te su razlike znatne, osobito na velikim kožama, pa je često potrebno pojedine njihove dijelove preradivati odvojeno.

Kemijski sastav sirovih koža. Osim bjelančevina, koje su njihovi glavni i najvažniji sastojci, sirove kože sadrže još i masti, vode i neznatne količine nekih drugih organskih i anorganskih tvari.

Bjelančevine čine ~98% suhe tvari sirovih koža. Glavne od tih bjelančevina (osim kolagena i elastina, još i keratin koji izgrađuje dlake, a sadrži ga i pokožica, osobito u vanjskim oroželim slojevima) pripadaju tzv. *strukturiranim bjelančevinama* (skleroproteinima), koje se od ostalih bjelančevina razlikuju vlaknastom građom. Strukturirane bjelančevine čine 95–97% ukupne mase bjelančevina usmine.

Za kožarsku je preradbu od tih bjelančevina najvažniji kolagen, jer se keratin, premda mu je sadržaj u sirovoj koži obično velik, potpuno uklanja s pokožicom i dlakama tokom pripreme, a djelomično i elastin, kojemu je sadržaj u usmini i tako malen.

Ostatak od 3–5% mase bjelančevina usmine čine *nestrukturirane bjelančevine* (albumini, globulini, mucini, mukoidi, hemoglobini). One se također najvećim dijelom uklanjaju tokom pripremnih radova.

Svi slojevi sirovih koža sadrže *masti*. Sadržaj masti sirove kože zavisi od vrste, starosti i spola životinje, načina ishrane, klime, godišnjeg doba i drugih okolnosti. Glavni se dio masti uklanja iz sirove kože tokom pripreme.

Usmina svježih životinjskih koža sadrži 50–70% vode, dok je njen sadržaj u dlakama i pokožici vrlo malen. Veći je dio (~60%) vode kožnog tkiva vezan kapilarno među fibrilima i kolagenskim vlaknima (*kapilarna*, odnosno *interfibrilarna voda*). Ostatak je *hidratna (intermicelarna) voda*, vezana na kolagen vodikovim vezama. Općenito se svakim postupkom konzerviranja uklanja iz sirovih koža veći dio, osobito kapilarne vode.

Koža sadrži do 0,2% *mineralnih sastojaka* i nekih *posebnih organskih spojeva*, kao što su pigmenti, ugljikohidrati i vitamin H. Ovi sastojci nisu važni za kožarsku preradbu.

Dobivanje sirovih koža. Danas su sirove kože većinom proizvodi stočarstva, a samo manje lova. Pretežno se dobivaju kao sporedni proizvod u velikim gradskim i industrijskim klaonicama, a djelomično u manjim, slabo opremljenim klaonicama od pojedinačnog klanja i od uginulih životinja.

Od načina klanja i ispuštanja krvi također zavise kožarska svojstva sirovih koža. Kad se kolje rezanjem vratnih žila, osobito krupne stoke, gubi se dio sirovine. Kože dobivene od nedovoljno iskrvarenih životinja brže se kvare, teže konzerviraju i od njih se obično dobivaju proizvodi lošije kakvoće. Najbolje se sirove kože dobivaju od zdravih i odmorenih životinja, koje su najprije omamljene, a zatim klane otvaranjem krvnih žila i ispuštanjem krvi dok srce radi.

Skidanjem kože s trupa ubijene životinje, postupkom koji se zove guljenje, dobiva se sirova koža u kožarskom smislu. Guljenje je najbolje provesti odmah, prije nego što se snizi temperatura tijela životinje. U protivnom, smanjuje se elastičnost kože, što veoma otežava provođenje guljenja. Općenito je guljenje kože to racionalnije što se njime dobiva koža manjeg oboda (perimetra) te manje zarezana i prorezana.

Guljenjem se mogu dobiti rasprostrte (otvorene) ili nerasprostrte (zatvorene, svučene) kože. *Otvorene* kože dobivaju se prethodnim paranjem, a prikladne su za provođenje svih načina konzerviranja. *Svučene* kože dobivaju se bez paranja u obliku mješina s mesnom stranom okrenutom prema vani. Mogu se

konzervirati samo sušenjem, pa se na takav način gule još djelomično samo ovčje i kozje kože, te kože sitne divljači.

Guljenje se najpodesnije može provesti kad je tijelo ubijene životinje obješeno.

Nakon guljenja s kože se odrezuju dijelovi nekorisni za kožarsku preradbu (npr. rogovi, uši, papci).

Sirove kože dobivene neposredno nakon guljenja i obrezivanja suvišnih dijelova nazivaju se svježim kožama. Kad se ohlade na temperaturu okoliša, svježe kože se važu. Tako određena težina naziva se *standardnom klaoničkom* ili *ulaznom težinom sirove kože*.

Konzerviranje sirovih koža. Sirove se kože rijetko preraduju odmah po dobivanju u svježem stanju. Da bi se stoga njihove bjelančevine zaštitile od razgradnje djelovanjem mikroorganizama, kojoj lako podliježu, moraju se što prije konzervirati. To se može postići različitim postupcima, od kojih se danas u praksi najviše provode soljenje, sušenje i tzv. piklovanje.

Konzerviranje soljenjem može se izvršiti posipanjem i salamurenjem. Pri prvom načinu svježe se kože *posipaju* sa 25–30% kuhinjske soli na mesnu stranu, pa se slažu na hrpe, gdje se djelomično dehidriraju procesima difuzije. Nakon istjecanja vode tokom više dana, kože se dosoljuju sa 5–10% soli. Zatim se zamataju tako da im dlake ostaju na vanjskoj strani, te skladište i otpremaju.

Drugi postupak soljenja sirovih koža jest *salamurenje*. Pri tom se sirove kože 24–48 sati obrađuju salamutom (zasićenom otopinom kuhinjske soli), obično u bazenima s uređajem za pokretanje kože. Time se kože potpuno prožmu solju, a ujedno i dobro isperu. Nakon otkapljivanja dosole se sa ~25% soli, slažu na hrpe i zamataju za otpremu.

Soljenjem se konzerviraju osobito sve vrste krupnih koža, jer je postupak za tu svrhu podesniji od ostalih današnjih načina konzerviranja sirovih koža.

Sušenjem na zraku iz svježih koža mora se brže ispariti dovoljna količina vode nego što se mogu razviti bakterije truljenja, ali se pri tom kože ne smiju ugrijati iznad 35 °C.

Danas se sušenjem pretežno konzerviraju sitne kože, a krupne kože samo u tropskim krajevima.

Sirove se kože mogu konzervirati i kombiniranim postupkom *soljenja i sušenja*. Time se dobivaju suhoslane sirove kože, koje su 40–45% lakše od ulazne težine, a sadrže 15–25% vode.

Piklovanje je prikladno za konzerviranje golica (koža s kojih su uklonjene dlake). To je obradba otopinom koja sadrži 12–15% kuhinjske soli i 1,5–2% sumporne kiseline uz dodatak 0,1–0,5% sredstva za dezinfekciju, sve računato na masu golice. Tako se najviše konzerviraju ovčje golice u Australiji i Novom Zelandu, jer se drugim postupcima ne mogu postići zadovoljavajući rezultati.

Skladištenje sirovih koža. Za održavanje kakvoće konzerviranih koža vrlo je važan način njihova skladištenja. Usoljene se kože najprikladnije skladište u kupovima visokim do 1,5 m u tamnim, hladnim prostorijama sa slabom strujom zraka uz povremeno dosoljavanje. Za skladištenje slanih telećih i vjinskih koža potrebne su skladišne prostorije hladene na 4–8 °C. Suhe kože prikladno je skladištiti u suhim, zračnim prostorijama na nižim temperaturama uz prethodno posipanje sredstvima za sprečavanje razvoja insekata.

Dezinfekcija sirovih koža. Veterinarski sanitarni propisi u nas zabranjuju promet i naređuju uništavanje koža dobivenih od životinja uginulih ili ubijenih zbog zaraze bedrenicom (antraksom, crnim prištem), šušavcem, sakagijom, bjesnilom, govedom kugom, plućnom zarazom (goveda), infektivnom anemijom (kopitara), afričkom sakagijom, zaraznom uzetošću (svinja) i tularemijom. Međutim, dopušten je promet koža od životinja zaraženih slinavkom (šapom), ovčjim boginjama, brucelozom, melitokokozom, kontagioznom agalakcijom (svinjskom kugom), ako su dezinficirane i o tome postoji uvjerenje izdano od nadležnog veterinar.

Za dezinfekciju sirovih koža ponekad je dovoljna obrada većom količinom soli, koja sadrži 2% kalcinirane sode, ili sušenje. Kože se mogu dezinficirati i otopinama silikofluorida i natrij-arsenita, a dobri se rezultati postižu dezinfekcijom plinovitim sumporovodikom u zatvorenim prostorijama.

Pogreške sirovih koža jesu oštećenja koja smanjuju kakvoću i mogućnost iskorištenja kožarskih sirovina. Razvrstavaju se na pogreške nastale za života životinje, pogreške pri guljenju, pri konzerviranju i skladištenju.

Za života životinje pogreške kože nastaju mehaničkim oštećivanjem (sl. 6), zbog bolesti, djelovanjem insekata i zbog loših uvjeta uzgoja.

Vrlo su česte pogreške kože koje su posljedica neispravnog klanja životinja i guljenja, iako se mogu najlakše izbjeći.



Sl. 6. Ogrebotine od trnja na gotovoj koži

Najčešće pogreške koje nastaju zbog neispravnog konzerviranja i skladištenja jesu mrlje od djelovanja bakterija, oštećenja od previsokih temperatura, natrulost srednjeg sloja usmine, nadimljenost, oštećenja od djelovanja moljaca i kukaca kornjaša kao što je kožojed (*Dermastes lardarius*), ugrizi štakora itd.

Sve navedene pogreške uzrokuju veliku štetu kožarskoj industriji, koja se u SFRJ procjenjuje na ~7,6% vrijednosti ukupno proizvedenih sirovih koža.

Kožarska svojstva sirovih koža. Da bi se neka vrsta kože mogla upotrebljavati kao kožarska sirovina, mora se dati štaviti u širem smislu tog pojma. Pod tim se podrazumijeva ne samo mogućnost vezanja štavinih tvari već i stvaranja gotove kože kao proizvoda određenih kemijskih, mehaničkih i estetskih svojstava. U tom smislu štaviti se mogu sirove kože brojnih vrsta kralježnjaka. Također se mogu štaviti i želučana i crijevna tkiva velikih sisavaca, ali su manje vrijedna zbog slabije građe.

Način preradbe sirovih koža uvjetuje u prvom redu njihova građa. Razlike u građi kože ovise najviše o vrsti životinje, ali donekle i o brojnim drugim faktorima, kao npr. o pasmini, starosti i spolu životinja, uvjetima njihova uzgoja i ishrane, porijeklu (provenijenciji), klimi, godišnjem dobu klanja, pa i o individualnim osobinama životinja.

I pojedini dijelovi iste sirove kože nisu jednakih kožarskih svojstava (sl. 7). Najvredniji je *krupon* (leđa, jezgra), koji pokriva leđni dio tijela životinje. Odlikuje se podjednakom debljinom te ravnomjerno isprepletenim, gustim kožnim tkivom. Ako se prerađuje odvojeno, može se razrezivanjem uzduž hrbatne linije (sl. 7) podijeliti na dvije kruponske polovice. Krupon dobro građenih koža zauzima 45-50% njihove površine. *Vratom* se naziva dio koji je pokrivaio vrat i glavu životinje, a čini 22-25% ukupne površine kože. Često je nešto deblji od krupona, ali je rahlije građe. Potrbušni dijelovi kože nazivaju se *okrajine*. Smještene su s obje strane krupona, a tvore 25-28% ukupne površine kože. Redovito su tanje i mekše te rjeđe građe, pa im je i upotrebna vrijednost manja. Ponekad se prerađuju nerazrezana leđa i vrat u jednom komadu, koji se naziva *trup*.

Navedene razlike strukture samo su kod krupnih (govedih, konjskih) koža toliko velike da zahtijevaju odvojenu preradbu pojedinih dijelova u nekim slučajevima (npr. pri proizvodnji donskih i tehničkih koža). U ostalim slučajevima obično se i krupne kože prerađuju cijele, jer se suvremenim postupcima može proizvesti gotova koža dobre upotrebne vrijednosti i u slabijim dijelovima.

Kod debljih koža potrebno je na strojevima za cijepanje smanjiti njihovu debljinu, a pri tom se dobivaju obično dva proizvoda. Gornji sloj, koji nosi prirodno lice kože, prerađuje se u punovrijedni proizvod (*koža, cijepanik lica*), dok je donji sloj (*cjepanik, mesni cijepanik*) bez prirodnog lica slabije kakvoće i upotrebne vrijednosti.

S gledišta preradbe, bez obzira na zoološku klasifikaciju, životinjske se kože mogu razvrstati na kožarsku i krznarsku sirovinu. Za kožarstvo se uglavnom upotrebljavaju sirove kože veće površine i debljine, bez veoma razvijenog dlačnog pokrivača, s obično dobro izraženim retikularnim slojem. Međutim, ne smiju biti ni predebele ni suviše krute, jer gotove kože moraju biti ne samo čvrste nego i dovoljno rastezljive i gipke.

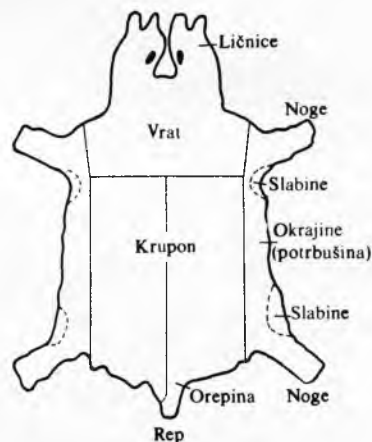
Sirove kože za krznarstvo, naprotiv, odlikuju se veoma razvijenim dlačnim pokrivačem te izrazitim papilarnim slojem. Njihova su kolagenska vlakna tanja, građa rahlija, a površina, debljina i čvrstoća manje.

Sirove kože za kožarstvo. Osim govedih, kozjih, ovčjih i svinjskih sirovih koža donekle su još i bivolje i konjske kože važnije kožarske sirovine. Kako se kožarska svojstva koža dobivenih od mladih životinja (teleće, jareće, janjeće kože) dosta razlikuju od svojstava koža dobivenih od odraslih životinja, to se izdvajaju kao posebne skupine kožarskih sirovina.

Goveđe sirove kože dobivaju se od odrasle rogate krupne stoke: junadi, krava, volova i bikova. To su najvažnije kožarske sirovine ne samo zbog brojnosti nego i zbog toga što se od njih dobivaju proizvodi dobre kakvoće, osobito s obzirom na mehanička svojstva. Površina im je 150-600 dm², a masa 12-60 kg.

Lice je govedih koža male dubine, dosta glatko i bez osebnog izgleda, jer je papilarni sloj razmjerno slabo razvijen, a dugoljaste papile niske i ravnomjerno raspoređene. Dlake nakon uklanjanja ostavljaju u nizovima raspoređene pore, a o njihovoj finoci donekle ovisi izgled lica. Nasuprot uzgajanom evropskom blagu, goveda neoplemenjenih pasmina, koja žive na slobodnim pašnjacima, imaju deblje dlake, a stoga i nešto grublje (tzv. divlje) lice kože.

Općenito su sirove goveđe kože to boljih kožarskih svojstava i veće iskoristivosti što je pasmina životinja od kojih su dobivene plemenitija.



Sl. 7. Podjela površine kože

Teleće sirove kože strukturom su slične govedim, ali su općenito bolje kakvoće. Sirove kože dobivene od muške teladi nešto su grublje građe i imaju više nabora, osobito na vratu, nego kože dobivene od ženske teladi. Najkvalitetnije su mliječne teleće kože, dobivene od životinja koje se još nisu počele hraniti biljnom hranom, jer im je debljina vrlo ujednačena i građa fina, a uz to čvrsta i jedra. Ostale sirove teleće kože (slamožderi, cvikeri, pitlinzi) dobivaju se od životinja starih do godinu dana. Što su životinje bile starije kad su zaklane, to im se kože po kakvoći sve više približavaju govedim kožama.

Bivolje sirove kože dobivaju se uglavnom iz azijskih i afričkih, a vrlo malo iz drugih zemalja. Kolagenska vlakna tih koža

puno su deblja nego u goveđim, ali im je splet u tkivu rijedak i lice grubo, pa su manje vrijedna kožarska sirovina.

Konjske sirove kože dospijevaju na tržište u različitim veličinama (s masom od 5–40 kg) i vrlo različite kakvoće. Tkivo usmine obično je rjeđe, a papilarni sloj razvijeniji nego u goveđim kožama. Pore koje ostaju nakon uklanjanja dlaka dublje su i poredane u nizove oko razmjerno širokih i niskih papila. Zbog toga lice konjskih kože ima osebujan izgled i sliči licu kozjih kože. *Vratina* (~65% ukupne površine kože) razmjerno im je tanka i rahlije građe, a koža zadnjeg dijela, tzv. *štit*, deblja. Posebno se građom odlikuju dva ovalna dijela štita, tzv. *zrcala*, koja se nalaze simetrično od hrbatne linije konjskih kože, nešto iznad korijena repa. Zrcala imaju retikularni sloj s osobito gustim spletom kolagenskih vlakana, tako da stvara dojam staklaste mase, poput hrskavice. Zbog toga se ovi dijelovi konjskih kože odlikuju velikom otpornošću na habanje, kakvu ne posjeduju ostale vrste kože, ali su ujedno nepropusni za vodene pare i zrak, a teško se i prerađuju.

Svinjske sirove kože skidaju se samo s nekih zaklanih svinja. Razlozi su u prvom redu u tome što guljenje kože smanjuje kakvoću i otežava preradbju svinjskog mesa, te što se teško provodi i zahtijeva poseban postupak.

Svinjske kože imaju razvijenu opnu lica, pa su gotove kože otporne na habanje. Svinjske dlake (čekinje) su rijetke, a debele i krute. U kožno tkivo su koso usađene, obično u skupinama od tri čekinje. Korijeni dlaka prolaze kroz cijelu usminu, pa gotove svinjske kože imaju razmjerno veliku propusnost za vodu, a ujedno nemaju retikularni, već samo papilarni sloj. Dobra izraženost papila uvjetuje karakterističnu izbrzdanost lica svinjskih kože. Donji dijelovi usmine i potkožno tkivo obično sadrže velike naslage masnih stanica, koje je potrebno ukloniti prije preradbe.

Svinjske kože dijele se na *masne* i *mesne*, prema pasmini životinja od kojih su dobivene. Kože masnih pasmina svinja (npr. mangelice, baguna, turopoljke) rahlije su, sadrže više masti i imaju kovrčaste, te deblje i gušće čekinje. Kože mesnih plemenitih i oplemenjenih pasmina svinja (npr. berkšir, jorkšir, pfajfer) deblje su i čvršće, s gušćim spletom kolagenskih vlakana i s manjim sadržajem masti, dok su čekinje tanje, rjeđe i ravnije.

Kozje sirove kože vrlo su vrijedne kožarske sirovine. Papilarni sloj kozjih kože tvori više od polovice usmine, jer dlake zalaze duboko u kožno tkivo. Dlake (kostrijet) većinom su ravne i grube, rastu u skupinama po tri, a nakon njihova uklanjanja ostaju pore različite veličine. To i vrlo razvijena opna lica uvjetuju ukrasna svojstva gotovih kozjih kože. Lice im se dijeli prema izgledu, koji najviše ovisi o pasmini i starosti životinje, na fino, srednje i grubo lice. Izgled i svojstva lica bitno utječu na kakvoću i vrijednost kozjih kože. Tkivo kozjih kože je gusto, kolagenska vlakna su deblja i jača, a sadrže manje masnih stanica nego ovčje kože.

Jareće sirove kože imaju slična svojstva kao i kozje kože. Kolagenska vlakna su im tanja, ali je njihov splet obično gust i čvrst kao u kožama odraslih životinja.

Ovčje sirove kože na raspolaganju su u vrlo velikim količinama, a služe ne samo kao kožarske nego i kao krznarske sirovine. Kakvoća ovčjih kože ovisi o brojnim faktorima, u prvom redu o finoći vune. Općenito je ovčja koža to tanja i rahlije građe što je finija i gušća vuna, te obratno, to deblja i gušće građe što je vuna grublja. Dakle, suprotno goveđim kožama, ovčje kože su to lošijih kožarskih svojstava što je pasmina životinja od kojih su dobivene plemenitija i obratno.

Usmina ovčje kože ima niske, nepravilne papile, među kojima nakon uklanjanja dlaka ostaju sitne pore raspoređene u nizove. Stoga je lice učinjenih ovčjih kože razmjerno fino i glatko. Kožno tkivo ovčjih kože obično ima dosta rijetku građu i često velik sadržaj masti, osobito uzduž hrpta. U papilarnom sloju lednog dijela kože finorunih ovaca obično je 4000–5000 dlačnih korijena na cm² površine, u gruborunih 1000–3000. Poslije uklanjanja dlaka ostaje zbog toga mnoštvo otvora, pa su gotove ovčje kože rijetke (spužvaste) i labave građe, male čvrstoće i odvojena lica. Kakvoću ovčjih kože pogoršavaju

spiralno zavrnuti dlačni korijeni i mnoštvo žlijezda u papilarnom sloju (2–5 lojnica po svakoj dlaci).

Osim od pasmine i drugih faktora od kojih općenito zavisi kakvoća kožarskih sirovina, kakvoća sirovih ovčjih kože zavisi, npr., još i od šišanja vune.

Janjeće sirove kože. Kože pobačene janjadi veoma su tanke i rahle, ali su pokrivene gustim, gipkim, koži prileglim i često kovrčavim dlačnim pokrivačem, pa se cijene u prvom redu kao krzna. Sličan dlačni pokrivač ima i janjad od nekoliko dana starosti. Kovrče karakul-janjadi veoma su izražene i ukrasne, pa se u krznarstvu posebno cijene. Janjeće kože do 6 mjeseci starosti imaju nježno lice, podatno i rahlo kožno tkivo, a obično ne sadrže veće količine masti. Ako nisu bile strižene, imaju čvrsto i sjajno runo, pa se također prerađuju u krznarske, ali često i u kožarske svrhe (npr. za rukavičarske, torbičarske i odjevne kože).

Sirove kože ostalih sisavaca (npr. magaraca, mula, mazgi, pasa, kunića, jelena, srna, sobova, tuljana, kitova, deva, klokana, gazela) imaju samo lokalno značenje u pojedinim zemljama.

Sirove kože nižih kralježnjaka (riba, vodozemaca i gmizavaca) također se prerađuju u kožarske svrhe iako su malobrojne. Osobito se cijene kože nekih gmizavaca (guštera, zmija, krokodila) dobrih mehaničkih svojstava i ukrasnog izgleda pigmentirana kožnog tkiva. Zbog velike vrijednosti često se uzgajaju na posebnim farmama samo radi dobivanja kože.

Sirove kože za krznarstvo. Krzna su kože s bujnom, sjajnom, mekom, glatkom, kovrčastom ili valovitom te lijepo obojenom dlakom. Ta svojstva imaju u dovoljnoj mjeri kože sisavaca većine divljih i nekih domaćih životinja. Za njihova krznarska svojstva od posebne je važnosti da se dlake čvrsto drže u kožnom tkivu, jer se u protivnom ne može postići proizvod veće vrijednosti. Od domaćih životinja u nas se za krznarske svrhe prerađuju teleće, ovčje i osobito janjeće kože, a u manjoj mjeri ždrebeće i pseće kože, te kože kunića i mačaka. Važnija krzna divljači domaćeg porijekla jesu kože lisica, vukova, divljih mačaka, kuna, tvorova, zerdava (hermelina), lasica, vidra, jazavaca, zečeva, vjeverica, puhova, hrčaka, bizamskih štakora i krtica. Druge važnije krznarske sirovine, koje se ne nalaze u nas, jesu kože samura, činčile, tuljana, karakula, perzijske janjadi, srebrnih, planinskih i modrih lisica, dabrova, nutrija itd.

Na krznarska svojstva sirovih kože utječu brojni faktori, u prvom redu pasmina životinje. No i posebne odlike unutar neke pasmine mogu davati krzna veoma različitih svojstava (npr. karakul-janjad, dalmatinska kuna, bjelica, činčila-kunići i dr.). Neke su vrste krzna najbolje kakvoće kad su dobivene od mladih životinja (npr. janjeće, jareće, teleće i ždrebeće kože), a neke od starijih (npr. kože kunića i svih vrsta divljači). Krzna dobivena zimi općenito su kvalitetnija, jer im je dlačni pokrivač u to vrijeme najrazvijeniji, a koža razmjerno tanka.

Sirove kože za krznarske svrhe konzerviraju se većinom sušenjem. Konzerviranje soljenjem zadržalo se samo za velike sirove krznarske kože.

PRIPREMNI RADOVI

Zadatak je pripremnih radova da se uklone svi suvišni dijelovi i sastojine sirovih kože (pokožica, potkožno tkivo, dlake, prljavština itd.), a usmina razrahlji i dovede u stanje prikladno za štavljenje. Nakon uklanjanja pokožice i dlaka sirove se kože nazivaju *golicama* (bjelicama).

Glavni su pripremni radovi močenje, labavljenje i uklanjanje dlaka, skidanje mesine, čišćenje lica, obrezivanje i označivanje, vaganje, cijepanje, odmaščivanje, odvapnjivanje, nagrižanje i piklovanje.

Močenje je prvi proces preradbe kojemu je svrha da se sirove kože očiste od krvi, prljavština i mikroorganizama, da se uklone sredstva za konzerviranje i topljive međuvlaknate bjelančevine, te da se ponovnim primanjem vode vrata u stanje slično stanju svježe kože, u kojemu su najpristupačnije djelovanju kemikalija i najpodesnije za provođenje strojnih obradbi u daljnim procesima preradbe.

Najprikladnije je da je voda za močenje srednje tvrdoće, bez mnogo organskih sastojaka i mikroorganizama, temperature

12...20 °C (što jednoličnije tokom cijele godine). Neki postupci predviđaju močenje sirovih koža vodom na temperaturi 26...28 °C.

Općenito se brže i lakše može manje i tanje kože od težih iste vrste, a usoljene od suhoslanih i naročito suhih sirovih koža. Močenje obično traje 6...48 h.

Suhe krupne kože i kože s puno prirodne masti najteže se može. Tada je potrebno močenje ubrzati mehaničkom obradom i dodavanjem podesnih kemijskih sredstava vodi za močenje.

Pri močenju vodom s mnogo bakterija truljenja, pri močenju natrulih sirovih koža, ili kad je močenje dugotrajno, vodi je potrebno dodati i sredstva za dezinfekciju.

Močenje se može ubrzati i mehaničkim učincima koji ne smiju biti prejaki. Postupak se primjenjuje obično samo za suhe kože koje prethodnim močenjem moraju biti dovoljno omekšane. Inače se mogu pojaviti pukotine lica, pa i usmine na cijelom presjeku.

Močenje sirovih koža može se provesti u svim postojećim uređajima za obradu koža u tekućinama, kao što su jame, vitla i rotacijske bačve. Jame se danas grade od armiranog betona u različnim veličinama i s uređajima za dovod i ispuštanje vode.

Danas se močenje i druge obrade koža u tekućinama obavljaju pretežno u *kožarskim rotacijskim bačvama* (sl. 8 i 9), koje se još uvijek izrađuju većinom od ariševine. Osovine tih bačava su obično šuplje, tako da se otopine potrebne za obradu koža mogu dodavati i za vrijeme njihova pokretanja. Na unutrašnjim stijenama rotacijskih bačava ugrađeni su klinovi koji tokom rada podižu kože iz otopine, da bi zatim opet u nju pale. Kožarske se bačve izrađuju do veoma velikih dimenzija, tako da se u njima može obrađivati odjednom i do 20 t sirovih koža.



Sl. 8. Kožarska rotacijska bačva



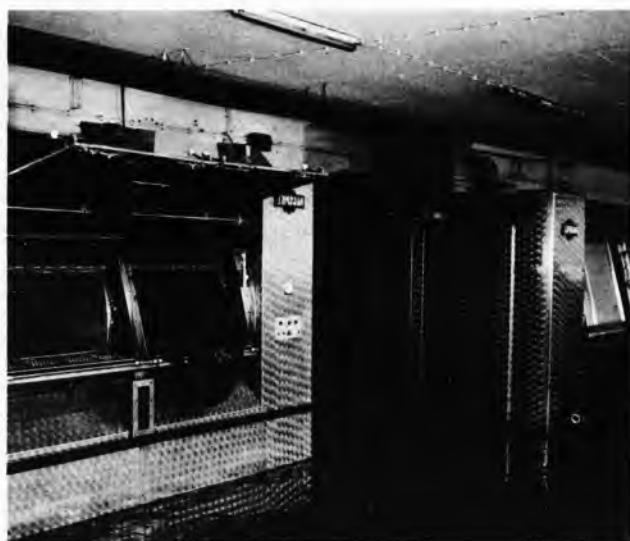
Sl. 9. Princip djelovanja kožarske bačve. 1. pokretanje koža, 2. savijanje i izravnavanje koža, 3. stiskanje i opuštanje kožnog tkiva, 4. usisavanje i istiskivanje tekućine iz kožnog tkiva, 5. mogućnost oštećivanja struganjem koža, 6. miješanje tekućine

U posljednje se vrijeme upotrebljavaju i bačve posve drukčijih konstrukcija, slične betonskim miješalicama ili strojevima za pranje rublja (sl. 10), bačve s pužnim mješalima, turbinske bačve i dr. iz nerđajućeg čelika i umjetnih smola.

Za obradu koža u tekućinama upotrebljavaju se još i *vitla* (hašpli, sl. 11). To su pretežno otvorene drvene polubačve s kotačem lopatarom koji miješa tekućinu i pokreće kože.

Labavljenje dlaka i rahljenje usmine. Pri preradbi u kožarske svrhe potrebno je olabaviti i ukloniti pokožicu s dlakama, a uz to i razrhliti kožno tkivo usmine, kako bi se postigla različita poželjna svojstva pojedinih vrsta gotovih koža (npr. tvrdoća ili mekoća, istezljivost itd.). Oba procesa provode

se danas obično odvojeno samo kad su dlake vrijedne i mogu se korisno upotrijebiti (vuna, čekinje), kako se ne bi jače oštetile. Kad se takav postupak ne isplati (npr. pri preradbi govedih, konjskih i kozjih koža), labavljenje dlaka i rahljenje kožnog tkiva provodi se racionalnije jednim postupkom, kojim se dlake potpuno unište.



Sl. 10. Stroj za obradu kože tekućinama

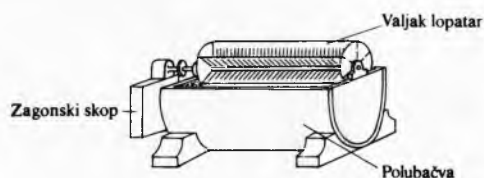
Postupci labavljenja dlaka kao izdvojene operacije jesu potparivanje (znojenje), enzimatsko labavljenje i premazivanje. *Potparivanje* se zasniva na djelovanju bakterija gnjiljenja, a teško se može kontrolirati. Provodi se tako da se razmočene kože drže obješenim u posebnim komorama, u kojima se održava prikladna temperatura i vlažnost, dok se dlake ne mogu mehanički odvojiti bez poteškoća. Kakvoća je koža koje se dobivaju takvim postupcima loša, pa se oni primjenjuju samo za ovčje kože s finom vunom, vrednijom od kože.

Enzimatsko labavljenje dlaka provodi se odabranim proteinazama zajedno s aktivatorima. Postoje i drugi postupci s jednim pripravkom. Prednost je tih postupaka što se dađu bolje kontrolirati, pa se njima mogu postići kože dobre kakvoće i gotovo neoštećene dlake. Postupak se primjenjuje i u proizvodnji koža za koje je važno da lice bude čisto i svijetle boje (npr. đonske kože, ševro).

Premazivanje je labavljenje dlaka djelovanjem kaše od kalcij-hidroksida i natrij-sulfida (ponekad natrij-hidrosulfida, kalcij-hidrosulfida, ili sulfida arsena). Ta se kaša ručno (četkama) ili strojno nanosi na mesnu stranu razmočenih koža.

Postoje postupci pri kojima se kaša za premazivanje nanosi s dlačne strane ili s obje strane kože.

Postupak premazivanja kašom u praksi se primjenjuje ponekad ne samo za postizanje što neoštećenijih dlaka već i za postizanje određenih učinaka (glade i čvršće lice, punije slabine, veći randman površine).



Sl. 11. Vitlo

U kožarskoj praksi najčešće se labavljenje dlaka provodi zajedno s rahljenjem usmine obradom razmočenih koža lužnatim otopinama različitog sastava, postupkom koji se zove *luženje*. Takav se postupak mora provesti naknadno i za kože kojima su dlake prethodno bile olabavljene drugim postupcima, jer

kožno tkivo nije bilo dovoljno razrahljeno. Luženje se provodi u istim uređajima kao i močenje.

Glavne pogreške koje mogu nastati preslabim luženjem jesu nedovoljno labavljenje dlaka, zbog čega se oštećuje lice kože pri njihovu naknadnom mehaničkom uklanjanju, manja sposobnost kožnog tkiva za vezanje štavni tvari, bojila i apretura, gotove kože su tvrde, prazne i lomljive, a lice grubo. Prejako luženje uzrokuje prazne i spužvaste gotove kože, njihovu slabiju čvrstoću i povećanu sposobnost upijanja vode te izražene slabinske dijelove, dok se lice odvaja ili čak naprskava.

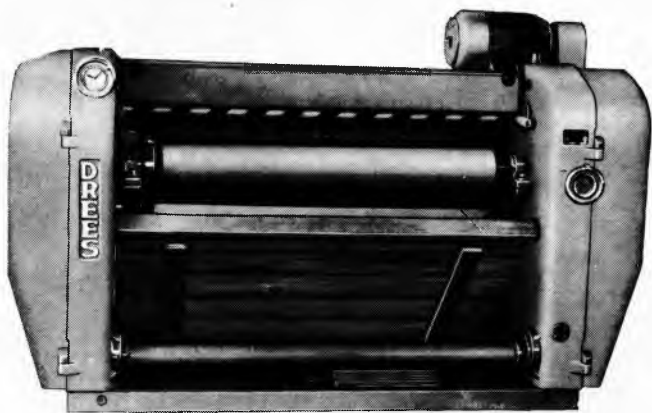
Nakon luženja kože se obično ispiru, u koju svrhu je potrebno upotrijebiti meku vodu ili vodi za ispiranje pretihodno dodati nešto kalcij-hidroksida, te postupak provesti odmah, bez odležavanja kože na zraku. U protivnom, djelovanjem hidrokarbonata vode, odnosno ugljičnog dioksida iz zraka mogu nastati tzv. vapnene mrlje što ih uzrokuje nastali netopljivi kalcij-karbonat. Kože s vapnenim mrljama nejednolično se boje, a lice im je krhko pa lako naprskava.

Uklanjanje dlaka. Olabavljene dlake i pokožicu potrebno je ukloniti s kože posebnom mehaničkom operacijom, osim kad je labavljenje dlaka provedeno u rotacijskoj bačvi. Ručno uklanjanje dlaka na kožarskom panju zakrivljenim tupim nožem zadržalo se danas uglavnom samo pri obradi ovčjih koža s finom vunom, kako bi se što manje oštetila i ujedno razvrstala po kakvoći. Strojevi za uklanjanje dlaka ugrađuju se na okomite stolove ili na valjke, već prema obliku podloge na koju se stavljaju kože. U oba slučaja dlake s kože uklanja rotirajući valjak pomoću ugrađenih tupih spiralnih noževa, zavrnutih od sredine valjka u suprotnim smjerovima (sl. 12). Takvim rasporedom noževi ujedno istežu kožu, čime se sprečava njezino nabiranje zbog kojeg bi se mogla oštetiti. U istu su svrhu stol ili valjak stroja obloženi elastičnom, obično gumenom podlogom. Pri radu stroja valjak s noževima polijeva se vodom koja uklanja dlake i ispire golicu.



Sl. 12. Valjak sa spiralnim noževima različitih kožarskih strojeva

Skidanje mesine je mehanička obrada kojom se s kože uklanja potkožni sloj s ostacima mišićnog i masnog tkiva. Danas se također rijetko izvodi ručno. Strojevi za skidanje mesine (sl. 13 i 14) slični su strojevima za uklanjanje dlaka na valjke, samo su noževi oštiji. Tlačni valjak tih strojeva za obradu sitnih koža je obično obložen tvrdom gumom, a krupnih koža gumenom pneumatikom u kojoj je tlak $\sim 0,3$ MPa.



Sl. 13. Stroj za skidanje mesine sa sitnih koža

Čišćenje lica provodi se, naročito u proizvodnji finih vrsta koža, da bi se uklonili ostaci pokožice i dlačnih korijena, pigmenti oslobođeni luženjem, poluotopljene bjelancevine i druge nečistoće. Time se postiže glade i elastičnije lice kože

te omogućuje jednoličnije štavljenje i bojenje. Lice nekih vrsta koža (ševro, rukavičarske kože) čisti se tek nakon nagrizanja, kad su navedene nečistoće još više olabavljene.

Čišćenje se provodi zbog osjetljivosti lica kože ponekad još uvijek ručnom obradom na kožarskom panju prikladnim nožem u smjeru rasta dlaka. Međutim, sve se više čišćenje provodi strojevima, obično, na valjke, slične konstrukcije kao strojevi za uklanjanje dlaka.

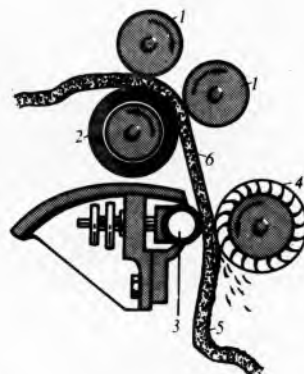
Obrezivanje i označivanje. Ručnim obrezivanjem čiste se rubni dijelovi kože od ostatka mesine zaostale poslije strojne obrade. Ujedno se tim postupkom kožama daje poželjni oblik rezanjem suvišnih (noge, rep) ili deformiranih, odnosno djelomično otkinutih njihovih dijelova.

Istodobno kože se označuju obično pripadnim brojem, kako se pri preradbi ne bi pomiješale kože pojedinih proizvodnih partija.

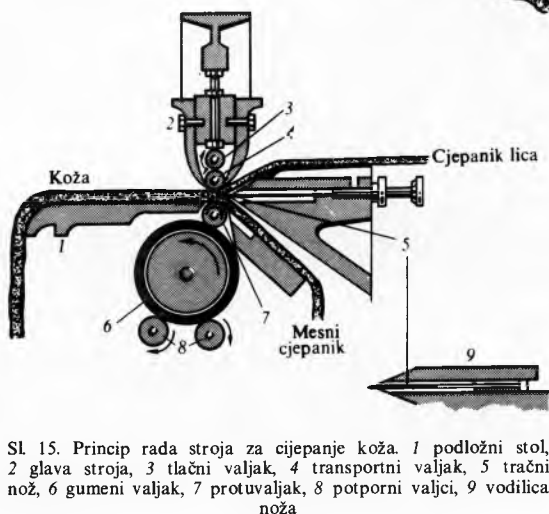
Vaganje golica potrebno je provesti kako bi se ustanovila njihova težina, koja služi kao osnova za određivanje količine pomoćnih sredstava pri provođenju daljih procesa preradbe. Ujedno je težina golica važna za utvrđivanje doprinosa (randmana) golica.

Doprinos golica izračunava se kao postotni omjer težine golica i svježe, slane ili suhe, sirove kože.

Cijepanje. Deblje kože obično se strojevima cijepaju po cijeloj svojoj površini u dva ili više slojeva. Cijepanjem se izjednačuje koža (cijepanik lica), a nejednakosti debljine prenose na mesni cijepanik. Cijepane se kože mogu brže i jednoličnije prerađivati u daljim procesima, jer su jednolične debljine, tanje i otvorenijih vlakana. Međutim, cijepanjem se uvijek pogoršavaju fizikalna svojstva gotovih koža, jer se rezanjem vlakna slabi kožno tkivo.



Sl. 14. Princip rada stroja za skidanje mesine. 1 transportni valjci, 2 protutlačni gumirani valjak, 3 pneumatski tlačni valjak, 4 valjak s noževima, 5 golica s mesinom, 6 golica s koje je skinuta mesina



Sl. 15. Princip rada stroja za cijepanje koža. 1 podložni stol, 2 glava stroja, 3 tlačni valjak, 4 transportni valjak, 5 tračni nož, 6 gumeni valjak, 7 protuvaljak, 8 potporni valjci, 9 vodilica noža

Kože se danas cijepaju strojevima s tračnim nožem (sl. 15). Kože se rasprostiru na podložni stol stroja, odakle ih valjci vode na nož. To je beskrajna čelična traka s oštrom na rubu, koja se kroz vodilice okreće na dva kotača namještena s obje strane stroja. Stroj ima i uređaj kojim se nož brusi za vrijeme

štavljenja zajedničko učvršćivanje kolagenskih vlakana, a time i cjelokupnog tkiva usmine sirovih koža, pretežno ireverzibilnim vezanjem pojedinih čestica štavni tvari na više polipeptidnih lanaca unutar i između osnovnih kolagenskih vlakana (fibrila). Time se mrežasto povezuje rešetkasta građa kožne tvari (umrežavanje kolagena).

Navedenu opću teoriju štavljena potrebno je dopuniti specifičnim procesima koji se odvijaju pri obradi sirovih koža pojedinom vrstom štavni tvari (sl. 16). Primjerene reakcije odvijaju se između reaktivnih skupina čestica štavni tvari i reaktivnih skupina (karboksilne i amino-skupine) kolagena, smještenih obično okomito na glavnu os polipeptidnih lanaca.

Štavljenje biljnim štavilima

Štavljenje biljnim štavilima u posljednje vrijeme mnogo je izgubilo na svojem značenju, jer je bitno smanjena proizvodnja donskih koža zbog velike primjene sintetskih tvari u te svrhe, te proizvodnja tehničkih koža zbog male potrošnje, a za druge vrste gotovih koža primjenjuju se kromna i sintetska štavila.

Biljno štavljene kože, u usporedbi s kromnim kožama, sadrže više vezanih štavni tvari, pa su teže, deblje i gušće. Osim toga, manje su otporne prema toploj vodi i znoju, te imaju slabiju toplinsku izolaciju.

Biljne štavne tvari komplicirani su visokomolekularni organski spojevi veoma različita kemijskog sastava. Odlikuju se sadržajem fenolnih oks-skupina o kojima ovisi štavna moć (adstringencija), jer umrežavaju kolagenska vlakna tako da se povezuju s njegovim amino-skupinama pomoću vodikovih veza. Stoga biljno štavljene kože imaju negativni naboj, tj. anionski karakter. Molekularna težina im iznosi 500...3500, pa u vodi daju koloidne otopine koje reagiraju kiselo. U prirodi su veoma raširene i nalaze se u gotovo svim biljkama i u svim njihovim dijelovima. Najvažnija biljna štavila jesu: kora (hrastova, smrekova, mimoza, mangrove, malet, hemlok-kora), drvo (hrastovina, kestenovina, kebračovina), lišće (gambir, ruj), plodovi (valonea, mirobalani, dividivi, algarobila, bablah), korijenje (canaigre, badan) i izrasline (babuške, šiške, kino). Ta štavila sadrže različite količine štavni tvari (i do 50%), a dovoljna količina uz druge uvjete omogućuje njihovu praktičnu primjenu.

Kemijski sastav biljnih štavni tvari teško se određuje, jer su veoma komplicirane građe, dolaze u složenim smjesama i ne kristaliziraju. Osnovne njihove sastojine su viševrijedni fenoli i fenolkarbonske kiseline spojene u veće štavne čestice međusobno ili s drugim tvarima, najčešće šećerima.

Prema proizvodima razgradnje razlikuju se pirokatehinske (kondenzirane ili slatke) i pirogalolne (hidrolizirajuće ili kisele) biljne štavne tvari.

Biljne štavne tvari imaju najpodesniju sposobnost štavljena u vodenim otopinama nakon što su ekstrahirane iz prirodnih štavila (biljne štavne čorbe). Prije su kožari sami priređivali biljne štavne čorbe niskih koncentracija. Danas tvornice biljnih štavni ekstrakata (tvornice tanina) priređuju za industriju kože koncentrirane tekuće, odnosno suhe (pretežno u prahu) ekstrakte.

Zbog smanjene proizvodnje biljno štavljanih koža smanjena je i svjetska proizvodnja biljnih štavni ekstrakata (koja je npr. 1950. iznosila oko 550 kt, a 1976. oko 300 kt).

Biljno štavljenje. Na biljno štavljenje utječe mnogo faktora, kao npr. vrsta biljnih štavni tvari i veličina njihovih čestica, gustoća štavni čorbi i sadržaj soli i kiselina, vrsta i količina neštavni tvari, različiti mogući dodaci, mehanički učinci, temperatura, trajanje postupka i dr. Osobito mnogo utječe stupanj nabubrenosti kolagenskih vlakana neposredno prije početka štavljena (nabubrene golicе daju mnogo tvrde, kruće i gušće ušavljene kože od splasnutih golicа). Podašavanjem svih faktora te vezanjem većih ili manjih količina štavni tvari mogu se biljnim štavljenjem proizvesti sve vrste gotovih koža, od teških donskih i tehničkih do najfinijih sitnih vrsta gotovih koža. Po tome je biljno štavljenje najobuhvatniji postupak štavljena sirovih koža.

Biljne štavne čorbe danas se priređuju pretežno od dvije ili više vrsta biljnih štavni tvari i obično uz dodatak sintetskih štavila.

Pri biljnom štavljenju već je odavna bilo zapaženo da se pri izravnom štavljenju golicа u koncentriranim svježim štavnim čorbama brzo štave njihovi vanjski slojevi. Tada nastaje zastoj (mrtvo štavljenje) zbog začepjenja tih slojeva, što uzrokuje neprošavljeno srednjih slojeva koža, obično uz oporo i nabrano lice. Stoga se biljno štavljenje najuspješnije provodilo stupnjevitim postupkom, najprije slabim, već skoro iscrpljenim, pa sve jačim i svježijim i na kraju koncentriranim svježim štavnim čorbama (*zlatno kožarsko pravilo*).

Biljno štavljenje obavlja se u praksi na više načina, posebno za preradbu krupnih koža. Ranije su se provodili isključivo *jamski postupci* biljnog štavljena.

U posljednje vrijeme biljno štavljenje donskih koža provodilo se gotovo samo tzv. *kombiniranim štavljenjem* u različitim varijantama, ali još uvijek prema kožarskom zlatnom pravilu.

I postupak kombiniranog biljnog štavljena krupnih koža, međutim, ima niz nedostataka, jer još uvijek traje predugo (4...8 tjedana), veže velike količine sirovih koža i štavila u proizvodnji, zahtijeva velika postrojenja i prostor, ne može se brzo obustaviti i ponovno staviti u pogon, zbog čega se teško prilagođuje tržišnim prilikama, teško se kontrolira i uvjetuje velike gubitke štavni tvari. Zbog toga se nastojalo već odavno da se biljno štavljenje još više skрати, pa su u tu svrhu predlagani brojni posebni postupci (štavljenje gustim čorbama uz dodatak ulja, štavljenje u vakuumu, štavljenje uz povišene temperature, štavljenje izmjeničnom obradom u lužnatim i kiselim štavnim čorbama itd.). Međutim, tek pred par godina uspjelo je razraditi i u praksu uvesti postupak *ultrabrzog biljnog štavljena* krupnih koža (postupak C-RPF poduzeća Farbenfabriken Bayer).

U navedenom postupku neodvapnjene golicе najprije se isperu u bačvi, a zatim bez dodatka vode obrađuju posebnim pripravkom (Baysel C) zajedno s natrij-bisulfitom i mravljom kiselinom (pH na kraju obrade 3,2...3,5) tokom 3...4 sata. Time su golicе priređene za predštavljenje, koje se provodi dodatkom specijalnog sintetskog štavila (Tanigan RFS), također bez vode, tokom 4...5 sati. Tim predštavljenjem učvršćuje se kožno tkivo i sprečava pojava mrtvog štavljena. Nakon kraćeg ispiranja obavlja se glavno štavljenje dodatkom biljnih štavni ekstrakata u prahu.

Glavne prednosti ultrabrzog biljnog štavljena jesu kratkoća potrebnog vremena (u proizvodnji donskih koža 20...30 sati), praktički nema otpadnih čorbi niti gubitaka štavni tvari, cijeli se postupak provodi u jednoj bačvi, a proizvodnja se može po potrebi brzo obustaviti i ponovno započeti.

Štavljenje sintetskim štavilima

Sintetska su štavila (*sintani*) umjetni organski proizvodi, koji danas većim dijelom zamjenjuju biljna štavila. Razvoj proizvodnje ovih sredstava bio je osobito intenzivan posljednjih dvadesetak godina, pa su proizvedeni brojni sintani veoma različitog kemijskog sastava i svojstava. Prema kemijskoj građi razvrstavaju se na aromatske (s fenolnim skupinama i bez njih), smolne i alifatske sintetske štavne tvari. Aromatskim sintanima često se klasifikacijski pridružuju i ligninski ekstrakti. Kao biljna štavila, tako i gotovo svi sintani imaju anionski karakter, pa daju površini ušavljanih koža negativni naboj.

Aromatski sintani danas su najvažniji za kožarsku praksu. To su proizvodi kondenzacije različitih aromatskih spojeva s formaldehidom, koji su uvođenjem sulfo-skupina prevedeni u oblik topljiv u vodi. Prema izboru početnih spojeva i uvjeta kondenzacije mogu se proizvesti sintani s izraženom sposobnošću štavljena (punovrijedni, nadomjesni sintani), koji zamjenjuju djelomično ili potpuno biljna štavila, ili sintani bez znatnijeg štavnog učinka (pomoćni sintani). Pomoćni sintani nemaju sposobnost umrežavanja kolagenskih fibrila, već stvaraju solne veze s polipeptidnim lancima. Služe za postizanje različitih posebnih učinaka pri biljnom štavljenju i pri drugim procesima preradbe koža. Prema tom učinku oni mogu biti sintani za predštavljenje, sintani za doštavljanje, sintani za bijelo štavljenje, sintani za izbjeljivanje, sintani za smežuravanje, sintani za ultrabrzo biljno štavljenje i sintani za egaliziranje.

Aromatske sintane proizvode danas brojne kemijske tvornice, a dolaze na tržište pod različitim nazivima. Svjetska proizvodnja 1976. iznosi ~100 kt, čime je dostigla oko trećinu proizvodnje biljnih štavni tvari.

Punovrijedni sintani sadrže fenolne hidroksilne skupine, pa im je mehanizam vezanja na kožnu tvar istovjetan kao i u biljnim štavnim tvarima. Mogu se primijeniti za štavljenje i sami, ali se pretežno upotrebljavaju kao nadomjestak dijela biljnih štavila, te za nadostavljanje kromnih koža.

Sintani za predštavljenje služe za ubrzavanje biljnog štavljenja, peptiziranje flobafena, ujednačivanje raspodjele i poboljšavanje vezivanja biljnih štavni tvari, postizanje svijetle boje uštavljenih koža i reguliranje kiselosti biljnih predštavnih čorbi.

Sintani za doštavljanje služe za obradu kromno uštavljenih koža radi postizanja punoće i mekoće, a obično istodobno i za postizanje ujednačene te na svjetlu postojane boje.

Sintani za proizvodnju bijelih koža omogućili su proizvodnju kvalitetnih, potpuno bijelih koža, postojećih prema djelovanju svjetla. Primjerena prirodna biljna štavila ne postoje.

Sintani za izbjeljivanje služe za postizanje svijetle boje, a neki i za promjenu boje biljno štavljenih koža u poželjni žuti ton.

Sintani za smežuravanje veoma su adstringentni, pa služe za proizvodnju nabranih koža.

Sintani za ultrabrizno štavljenje omogućuju maksimalno skraćivanje procesa biljnog štavljenja, a srodni su im i pripadni proizvodi za prethodno kondicioniranje golica.

Sintani za egaliziranje služe za ujednačivanje i fiksiranje obojenja kromnih koža, osobito pastelnih i modnih boja. Ujedno se tim sredstvima poboljšava opip i punoća koža te postiže finije lice.

Učinak egaliziranja obojenja postiže se djelovanjem tih sredstava na električni naboj površine koža. Kromne su kože, naime, obično pozitivno nabijene, pa stoga brzo vežu anionska (kisela i direktna) bojila. Budući da su i sintani za egaliziranje anionska sredstva, njihovim se djelovanjem smanjuje pozitivni naboj površine kromnih koža. Time se usporuje vezanje bojila i ujednačuje obojenje koža u toku idućeg procesa bojenja.

Smolni sintani su kondenzati mokraćevine i dicijandiamida ili melamina s formaldehidom, koji mogu biti modificirani na različite načine. Pretežno se upotrebljavaju za doštavljanje kromnih koža, u koju svrhu su osobito podnesni zbog svojstava da jače pune rahlije od gusto građenih dijelova koža. Štavni učinak tih sintana osniva se na procesima sličnim kao pri štavljenju aldehydima.

Prema naboju čestica razlikuju se kationski i anionski smolni sintani. Kationski sintani služe pretežno za fiksiranje anionskih bojila, štavni tvari i masnoća u kožnom tkivu. Primjenjuju se uvijek u svježoj kupelji, jer se u protivnom talože djelovanjem anionskih sredstava preostalih u iskorištenoj otopini. Anionski smolni sintani služe najviše za doštavljanje kromnih koža, a mogu se primijeniti zajedno s ostalim anionskim štavilima i sredstvima.

Alifatski sintani su parafinsulfokloridi i neki diizocijanati. Parafinsulfokloridi nastaju djelovanjem plinovitog sumpor-dioksida i klora na više normalne alifatske ugljikovodike, kao žućkaste, viskozne, u vodi netopljive tekućine. Vežu se vjerovatno izravno na aminske skupine kolagena nastajanjem sulfamidne veze. Pri tome se razvija klorovodik, pa se kod štavljenja tim sredstvima mora dodavati soda za neutralizaciju. Parafinsulfokloridi daju uštavljene kože vrlo slične semiš-kožama. Bijele su, prema svjetlu postojane boje, meke, istezljive i čvrste, a mogu se i prati, samo veoma upijaju vodu.

Diizocijanati su bezbojne tekućine koje daju bijele i meke učinjene kože. Danas se zbog toksičnosti diizocijanati više ne upotrebljavaju.

Ligninski ekstrakti (sulfitceluloza) dobivaju se kao otpadni proizvod u proizvodnji celuloze iz drveta sulfitnim postupkom. Imaju veoma slab štavni učinak, pa se malo upotrebljavaju, pretežno kao sredstvo za peptizaciju flobafena. Služe i kao sirovina za priređivanje nekih sintetskih štavila.

Štavljenje kromnim štavilima

Štavljenje kromnim štavilima je postupak koji se danas najviše primjenjuje za štavljenje koža. Prednost kromnog štavljenja je u brzini postupka, te u postizanju laganih, ali čvrstih i trajnih, dosta svijetlih uštavljenih koža koje se mogu jednostavno i dobro bojiti.

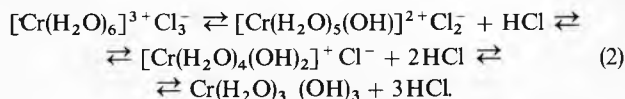
Štavna svojstva imaju samo bazične soli trovalentnog kroma koje su topljive u vodi. Mogu se dobiti iz normalnih krom-(III)-soli djelomičnim bazificiranjem lužinama, npr.



Bazicitet kromnih soli ili čorbi izražava se obično, po Schorlemmeru, kao postotak valencija trovalentnih atoma kroma u soli na koje su vezane hidroksilne skupine. Tako je, npr., bazicitet $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0%, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ 33½% i $\text{Cr}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$ 66⅔%. Što je kromna sol bazičnija, to ima veću moć vezanja na kožnu tvar, tj. jači štavni učinak.

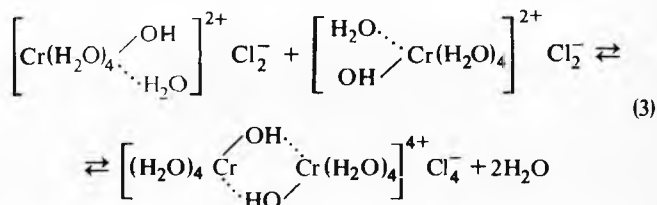
Pokazalo se, međutim, da su odnosi u otopinama kromnih soli složeniji nego što to odgovara već prikazanoj jednostavnoj predodžbi sastava bazičnih kromnih soli. Razlog je tome što krom ima izrazito veliku sposobnost stvaranja kompleksnih spojeva, pa, i kad su mu glavne valencije zasićene, može vezati još druge atomske skupine ili molekule sporednim kovalentnim vezama. Kako mu je koordinacijski broj 6, to nakon zasićenja glavnih valencija može vezati još šest tih skupina ili molekula.

Kromni spojevi koji u kompleksu sadrže molekule vode (akvakromne soli) podliježu hidrolizi u vodenoj otopini jer otcjepljuju vodikove ione i prelaze u hidroksokomplekse, koji vezanjem vodikovih iona utjecajem kiselina mogu ponovno prelaziti u akva-spojeve:



Hidroliza, dakle, protječe uz stvaranje bazičnih hidroksokromnih soli do stanja ravnoteže, pri čemu otopina postaje sve kiselijsa. Ravnoteža se može poremetiti bilo dodavanjem kiselina pa nastaje ponovni prijelaz u akvakromne soli, bilo dodavanjem lužine koja neutralizira oslobođenu kiselinu, pa nastaju hidroksokromne soli sve manjeg električnog naboja i sve većeg baziciteta, sve dok ne nastane netopljivi krom(III)-hidroksid koji će se istaložiti. U kožarskoj praksi postupak dodavanja lužnatih sredstava otopinama trovalentnih kromnih soli zove se bazifikacija, a upotrebljava se za priređivanje bazičnih štavni soli iz neštavnih nebazičnih trovalentnih kromnih soli, ili za povišenje baziciteta kromnih čorbi nižeg baziciteta radi pojačavanja njihove štavne moći. Osim dodavanja alkalija, na ravnotežu otopina hidroksokromnih spojeva u smislu povišenja baziciteta djeluje i razrjeđivanje otopina te povišenje njihove temperature. Stoga se zagrijavanjem kromnih čorbi pred kraj štavljenja može postići povišenje baziciteta, a time i štavnog učinka i bez bazificiranja.

Hidroksokromne soli nisu konačni proizvod hidrolize, jer same podliježu tzv. *olifikaciji*. To je neka vrsta kondenzacije tih soli, pri čemu nastaju kompleksi većih molekula koji se nazivaju ol-soli. Nastaju obično iz više molekula hidroksokromnih soli:

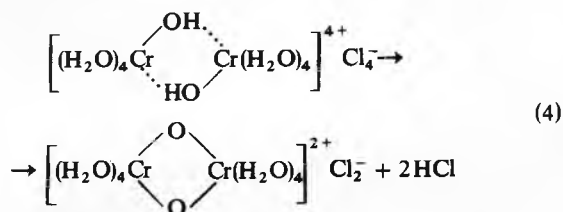


Olifikacija protječe razmjerno sporo, tako da se ravnoteža uspostavlja tek nakon nekoliko tjedana, a ubrzava se povišenjem baziciteta i temperature.

Olifikacijom se, dakle, povećavaju molekule kompleksnih kromnih soli, pa otopina s vremenom prelazi u koloidno stanje.

Time se povisuje i štavna moć (adstringencija) tih soli, jer je utvrđeno da ni bazicitet nije za to odlučan. Tako bazični kromni kompleksi s jednom jezgrom ne štave, jer su im čestice premale da bi mogle mrežasto povezati polipeptidne lance kolagena. Tek uz bazicitet od ~33% čestice postaju dovoljno velike da proizvedu jači štavni učinak, pri čemu još nisu tako velike da ne bi mogle lako prodirati kroz kožno tkivo. Kad se već nalaze u međufibrilarnim prostorima, mogu se čestice bazičnih kompleksnih kromnih soli povišenjem baziciteta dalje povećavati radi postizanja još jačeg štavnog učinka. Štavna moć kromnih soli postiže optimum pri 50% baziciteta, a već malo viši baziciteti obično štete kakvoći ušavljenih koža. Uz bazicitet veći od 66% kromne soli postaju netopljive i talože se. Krom-hidroksid nema štavne moći jer je potpuno netopljiv.

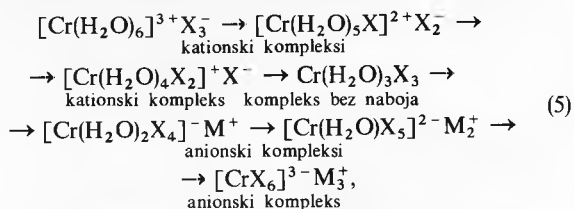
Ni ol-soli nisu konačni proizvod promjena osnovnih kromnih soli, jer starenjem i zagrijavanjem u otopinama prelaze u oksol-soli, npr.



Ol-soli i oksokromne soli mogu, dakle, postići znatnu veličinu čestica, pa imaju posebno dobra svojstva za umrežavanje kolagenskih osnovnih vlakana. Razmjerno su postojane prema djelovanju kiselina, pa se tek duljim učinkom ili jačim zagrijavanjem pojavljuje njihova djelomična deolifikacija.

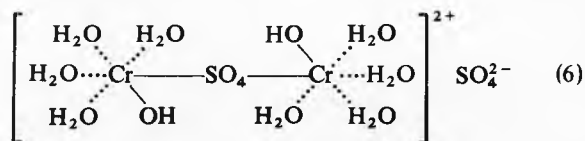
Navedeni procesi uzrok su da je kiselost kromnih štavni čorbi veća nego što odgovara dodatku kiseline, i da im se štavna svojstva mijenjaju starenjem i zagrijavanjem (tzv. *zrenje*). Time se objašnjuje i zašto kromne čorbe priređene istim postupkom mogu imati različiti štavni učinak, jer taj učinak ovisi, dakle, i o tome koliko su stare te kako dugo i do koje su temperature bile zagrijavane.

Međutim, bitan utjecaj na konačna štavna svojstva kromnih čorbi ima i vrsta aniona kromnih soli. Neki anioni imaju sposobnost da ulaze u kompleks kromnih soli i potiskuju iz njega akva-skupine ili hidroksilne skupine. Time se povisuje pH otopine, a smanjuje kationski naboj kompleksa koji preko kompleksa bez naboja može na kraju prijeći u komplekse sve jačeg anionskog karaktera (tzv. *maskiranje kromnih soli*):



gdje je X jednovalentni anion, a M jednovalentni kation.

Vrsta aniona može, osim toga, utjecati i na stvaranje kompleksa s više jezgri. Tako npr. dvovalentni anioni tvore komplekse:



Stoga kromsulfatne otopine, osim što imaju veću sposobnost ulazanja u kompleks, imaju povoljniji stalni učinak od npr. krom-klorida, pa se u praksi gotovo jedino primjenjuju.

Svaka pojedina vrsta aniona ima različitu snagu ulazanja u kompleks kromnih soli, i to prema sljedećem redu: nitrat, klorid, sulfat, formijat, acetat, sulfofталat, tartarat, glikolat, ftalat, maleinat, citrat, oksalat, hidroksid. Pri tom svaki navedeni anion potiskuje prethodne iz unutrašnje u vanjsku sferu kromnih soli. Budući da kiselinski ostaci slabih organskih kiselina imaju veću

sposobnost ulazanja u kromni kompleks od npr. sulfata, to se dodatkom primjerenih organskih kiselina ili njihovih soli krom-sulfatnim čorbama postiže određeni stupanj maskiranja. Time se, npr., može ublažiti adstringencija kromnih štavni čorbi te pospješiti i ujednačiti prodiranje štavni čestica u srednje slojeve kožnog tkiva. Pri tom je još važno da štavna moć i svojstva ušavljenih koža maskiranih kompleksa kroma ne ovise samo o stupnju maskiranja, već i o vrsti kiselinskog ostatka. Stoga kromni kompleksi maskirani u istoj mjeri pojedinim kiselinskim ostacima imaju različitu štavnu moć.

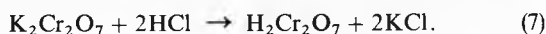
Anionski kromni kompleksi (tzv. maskirane kromne soli) u usporedbi s kationskim općenito su otporniji prema taloženju lužinama i vežu se jednoličnije na kožnu tvar. Pojedini kiselinski ostaci (npr. formijat, ftalat, sulfat) daju im povišeni, ali blagi štavni učinak, pa se vežu u većoj količini i daju punije boje, osobito u rahlim dijelovima, te finije i glađe lice, svjetlije boje. Anionski kromni kompleksi daju ušavljenim kožama negativni, dok im kationski daju pozitivni naboj, što veoma utječe na provođenje daljih procesa (doštavljiivanje, bojenje, mašćenje).

Proizlazi da ne samo bazicitet već i vrsta te stupanj maskiranja kromnih soli, odnosno njihovih čorbi, određuju štavno djelovanje. Da bi se iskoristio povoljan učinak maskiranja kromnih soli, danas se često prije ili tokom štavljenja dodaju primjerene organske kiseline ili njihove topljive soli, kojima se u kromne čorbe unose određeni kiselinski ostaci (danas osobito formijat i ftalat).

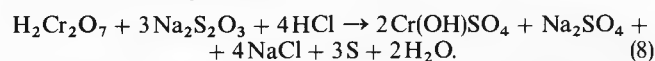
Štavljenje svakom vrsti kromnih soli osniva se na vrlo stabilnom mrežastom povezivanju kožne tvari vezama glavnih valencija, nastalih reakcijama karboksilnih skupina kolagena s oks-skupinama kromnih štavni čestica.

Provođenje kromnog štavljenja. Kromno štavljenje moguće je provesti u osnovi na dva načina. Postupkom u dvije kupelji golic se najprije obrađuju otopinom neštavnih šesterovalentnih kromnih soli, koje se zatim na kožnom tkivu reduciraju u štavne trovalentne bazične kromne soli. Postupkom u jednoj kupelji golicama se neposredno dodaju štavne trovalentne bazične kromne soli, priređene prethodno izvan kupelji na različite načine iz neštavnih kromnih soli.

Kromno štavljenje u dvije kupelji provodi se obično najprije obradom golica zakiseljenom otopinom kalij-dikromata:



U drugoj kupelji reducira se dikromna kiselina natrij-tiosulfatom u kiseloj sredini:



Kromne kože ušavljene postupkom u dvije kupelji, u usporedbi s kožama ušavljenim postupkom u jednoj kupelji, sadrže manje količine vezanih kromnih soli, svjetlije su boje, imaju finije lice i veći randman površine, punije su zbog sadržaja koloidno istaloženog sumpora među vlaknima, a uz to su i boljih fizikalnih svojstava, osobito čvrstoće na kidanje. Međutim, zbog svojih nedostataka (složenost postupka, veliki gubici kemikalija) postupak se primjenjuje samo za proizvodnju ševro-koža, i to u posljednje vrijeme vrlo rijetko.

Kromno štavljenje u jednoj kupelji danas je najrasprostranjeniji način štavljenja koža uopće. Potrebne štavne, trovalentne bazične kromne soli priređuju još uvijek neke tvornice koža iz neštavnih kromnih soli. Međutim, danas se pretežno upotrebljavaju već priređeni pripravci bazičnih kromnih soli (kromna štavila, neopravdano nazvana kromni ekstrakti).

Za *priređivanje kromnih štavila* može se upotrijebiti kromni alaun, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (15% Cr_2O_3), tako da se bazificira u otopini potrebnom količinom sode. Zbog mnogo većeg sadržaja kroma i podesnih svojstava priređenih štavni čorbi danas se uglavnom upotrebljava natrij-dikromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50% Cr_2O_3). Budući da sadrži šesterovalentni krom, dikromat se mora prethodno reducirati, što se provodi obično tako da se dobiju ne samo trovalentne kromne soli već ujedno postigne i njihov poželjni bazicitet. Redukcija

se može provesti različitim sredstvima, kao npr. plinovitim sumpor-dioksidom, natrij-sulfitom, natrij-bisulfitom, natrij-tio-sulfatom i, u praksi najčešće, saharozom i sumpornom kiselinom. Pri tom nepotpunom oksidacijom šećera nastaju i različite organske kiseline, koje maskiranjem kromnih soli daju reduciranim kromnim čorbama povoljna štavna svojstva.

Takve redukcijske čorbe danas se u tvornicama koža sve manje priređuju, a prednost se daje kromnim štavnim pripravcima zbog racionalizacije i poboljšanja higijenskih uvjeta rada te stalnih svojstava i jednolična učinka, uz veću jednostavnost i sigurnost postupka. Ovi pripravci sadrže već priređene bazične kromne soli, pretežno u obliku praha, dobivenog raspršivanjem.

Kromno štavljenje u jednoj kupelji provodi se općenito u rotacijskim kožarskim bačvama, a zbog brojnosti faktora koji utječu na njegovo protjecanje postoje u praksi brojni postupci.

Kako će se izvršiti završno bazificiranje kromnih čorbi, ovisi u prvom redu o poželjnim svojstvima kože koja se proizvodi. Općenito su kože uštavljene jače bazificiranim čorbama mekše i punije, ali je randman površine manji, a lice grublje i sklono odvajanju i stvaranju tzv. kromnih mrlja. Kromne čorbe nižeg baziciteta daju praznije i tanje kože, ali je površinsko iskorištenje veće a lice čvršće, glađe i finije te svjetlije boje.

Pri kromnom štavljenju najosjetljiviji je proces završnog bazificiranja štavnih čorbi. Uobičajeno dodavanje veoma alkalinih sredstava nije najpodesnije, jer su u kupelji ostale još samo male količine kromnih soli. Dodavanjem alkalija u količini potrebnoj za bazificiranje ukupno dodanih kromnih soli, najvećim dijelom već vezanih u kožnom tkivu, u otopini preostale kromne soli postaju prebazične. Zbog toga se vežu pretežno na lice kože, pa nastaje grubo lice i tzv. kromne mrlje. Taj nedostatak može se izbjeći, npr., tako da prva trećina kromne čorbe potrebne za provođenje štavljenja ima bazicitet 33%, a druge dvije trećine 42% ili 50%, pa završno bazificiranje nije više potrebno.

Od novijih načina izvođenja kromnog štavljenja znatno praktično značenje ima postupak dodavanja neotopljenih kromnih štavila u prahu golicama u hladnoj vodenoj kupelji. Prijašnjim postupcima kromna štavila u prahu nižeg baziciteta (33%) otapala su se prethodno u vrućoj vodi i ostavljala, barem preko noći, da bi starenjem pretežno anionski sulfato-maskirani kompleksi prešli u kationske komplekse i da bi se donekle završili procesi nastajanja ol-soli i oksokromnih soli. Navedenim postupkom dodavanja tih neotopljenih kromnih štavila iskorištavaju se upravo ona njihova svojstva koja su se propuštala u prijašnjim postupcima starenja, da bi se postiglo posebno povoljno štavljenje.

Osim čistih kromsulfatnih štavila, sve veće praktično značenje imaju i najnovija kromna štavila koja sadrže dijelom organskim kiselinama maskirane anionske sulfatokromne komplekse, visokog baziciteta od 50%. Taj viši bazicitet zbog jačeg učinka maskiranja u početku štavljenja ne smeta, a kasnije razgradnjom maskiranja i prelaskom u kationske jače bazične štavne soli djelovanjem vode razvija jaki štavni učinak, pa posebno bazificiranje nije više potrebno, ako je pikl svrsishodno proveden.

Navedeni postupak je jednostavan i siguran, daje dobar i ujednačen učinak te jednolično osnovno obojenje, a kože su meke te glatke i finog lica.

Prije dvadesetak godina bio je razrađen jedan u osnovi drugačiji postupak kromnog štavljenja pri kojemu također nije potrebno posebno bazificirati kromne čorbe. Pri tom se upotrebljavaju samobazificirajuća kromna štavila, koja uz štavne kromne soli nižeg baziciteta (33%) sadrže još i u vodi netopljiva sredstva za bazificiranje (npr. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Nakon dodatka neotopljenog štavila golicama u bačvi djelovanjem vode oslobađa se pomalo sumporna kiselina, koja postepeno otapa sredstvo za bazificiranje i time se neutralizira. Smanjivanjem količine kiseline pomiče se u otopini ravnoteža u smjeru nastajanja jače bazičnih kromnih soli, tako da nije potrebno posebno bazificiranje, već se štavljenje automatski odvija do završetka.

Postupak, uz jednostavan i siguran rad te postizanje dobrih rezultata, omogućuje boljim iskorištenjem štavni čorbi i uštedu kromnih soli te smanjenje kroma u otpadnim vodama.

Nepravilnim provođenjem kromnog štavljenja mogu nastati neke pogreške na uštavljenim kožama. Naborano lice i kromne mrlje nastaju ako se kromne štavne soli dodaju prebrzo ili su u početku previsokog baziciteta, kad se sredstvo za bazificiranje dodaje prebrzo, u prevelikoj količini ili nedovoljno razrijeđeno, te kad piklanje golica nije bilo provedeno na podesan način. Kad kromne štavne soli nisu bile dodane u dovoljnoj količini ili koncentraciji, kad nisu bile dovoljno bazificirane te ako je pikl bio suviše kiseo, dobivaju se nepotpuno uštavljene kromne kože.

Štavljenje ostalim štavilima

Osim biljnim i sintetskim štavilima te kromnim solima, štavljenje sirovih koža može se provesti još i brojnim drugim organskim i anorganskim tvarima, ali je njihovo današnje značenje maleno.

Aluminijsko štavljenje poznato je od davnine i do primjene kromnog štavljenja imalo je veće značenje. Za ovu vrstu štavljenja upotrebljava se kalijev alaun (stipsa). Aluminijskim solima uštavljene kože, u usporedbi s kromnim kožama, imaju nižu temperaturu smežuravanja i iz njih se vodom može isprati velik dio štavila.

Čisto aluminijsko štavljenje primjenjivalo se ranije za proizvodnju bijelih koža. Veće je značenje imalo mješovito tzv. glase-štavljenje, koje se zadržalo i danas u proizvodnji rukavičarskih koža. Glase-kože imaju potpuno bijelu boju, stalnu prema svjetlu, vrlo su istezljive, meke i finog lica, ali su razmjerno prazne i veoma neotporne prema djelovanju vode.

Aluminijska štavila danas se upotrebljavaju donekle za doštavlivanje, osobito kromno štavljenih velura, radi postizanja svijetlih, živih boja, bolje sposobnosti brušenja, te punjenja rahlih dijelova. U slične svrhe primjenjuju se s dobrim uspjehom i mješoviti kompleksni spojevi aluminijske i kroma (prema pronalasku B. Gložića).

Štavljenje željeznim solima. Bazične kompleksne soli trovalentnog željeza imaju određeni štavni učinak, ali su nestabilne i lako hidroliziraju. Rezultati štavljenja također ne zadovoljavaju. Štavljenje željeznim solima primjenjivalo se donekle samo za vrijeme rata zbog pomanjkanja kromnih soli. Najbolji i relativno veoma povoljni rezultati štavljenja postižu se mješovitim kompleksnim solima željeza i kroma, koje se mogu prirediti redukcijom bikromata u otopinama trovalentnih željeznih soli (prema pronalasku B. Gložića).

Štavljenje cirkonijskim solima postiglo je određeno značenje u posljednje vrijeme za proizvodnju bijelih koža, te za doštavlivanje kromnih i biljnih koža. Kože štavljene samo cirkonijskim solima potpuno su bijele, dobre postojanosti na vodu i svjetlost, veoma su čvrste i guste građe, a uz to dovoljno mekane. Posebno se mogu dobro bojiti u svijetle, žive tonove, a lice im se vrlo dobro brusi.

Semiš-štavljenje obavlja se obično ribljim uljima, ali se može provesti i nekim biljnim uljima (npr. suncokretovim), koja sadrže veće količine nezasićenih triglicerida (jedn. broj iznad 120). Ta ulja imaju određenu sposobnost štavljenja djelovanjem akroleina koji nastaje njihovom oksidacijom, pa im se učinak svodi na štavljenje aldehidima.

Semiš-kože su svijetložute boje, veoma su istezljive, mogu se prati, ali nisu dovoljno otporne prema toploj vodi. Radi poboljšavanja ove otpornosti golicе se predstavljaju formaldehidom i onda štave uljem (tzv. novo semiš-štavljenje), čime se ujedno mnogo smanjuje trajanje postupka i potrošak ulja.

Semiš-štavljenjem prerađivala se visoka lovna divljač (jelenska koža). Danas se pretežno ovim postupkom štave ovčje i kozje kože u proizvodnji koža za pranje, filtriranje, čišćenje optičkih sprava, a i za rukavičarstvo te neke vrste odjevnih koža.

Aldehidno štavljenje provodi se u praksi pretežno formaldehidom, a danas djelomično glutaraldehidom, obično u kombinaciji s drugim štavnim tvarima.

Kože štavljene samo *formaldehidom* jesu bijele, lagane i prazne, teško se boje te veoma upijaju vodu. Danas se štavljenje formaldehidom primjenjuje samo u kombinaciji sa semiš-štavljenjem i za štavljenje krzna.

Glutaraldehid se upotrebljava u posljednje vrijeme obično zajedno s biljnim i sintetskim štavnim tvarima u određenom omjeru za doštavljanje kromnih koža radi poboljšavanja otpornosti na pranje i znoj. Obradenim kožama daje izričito žuti ton.

Mješovita (kombinirana) štavljena obuhvaćaju postupke obrada koža s dvije ili više vrsta štavila istodobno ili odvojeno. Ona se upotrebljavaju za potiskivanje nedostataka neke vrste štavljena, odnosno za proizvodnju uštavljenih koža koje imaju dobra svojstva obiju primijenjenih vrsta štavljena. Kože pri tom obično zadržavaju ponajviše svojstva štavljena koje je prvo provedeno, što, međutim, ovisi i o njegovu intenzitetu.

Danas se rijetko provodi štavljenje samo jednom vrstom štavnih tvari, pa je značenje kombiniranog štavljena veoma poraslo. I izričito kromne vrste koža u posljednje se vrijeme pretežno doštavljaju biljnim, sintetskim i drugim štavilima. Uz izmjenu svojstava koža mješovitim se štavljenjem učvršćuje i mrežasto povezivanje osnovnih kolagenskih vlakana, jer nastaju brojnije i raznovrsnije veze, a stvaraju se i veze između primijenjenih štavnih tvari. Mješovitim štavljenjem se obično mijenja i naboj površine koža.

Praktički se mogu kombinirati sve vrste štavljena. Najčešće su kombinacije kromnog i biljnog štavljena, a ako se provode podjednakim intenzitetom, tada se postupak zove semikromno štavljenje. Nadalje, u praksi se često kombinirano štavi biljnim i sintetskim štavilima. Od ostalih mješovitih štavljena određeno praktično značenje imaju kombinacije kromnog štavljena s aluminijским i cirkonijevim solima, kombinacije aluminijskog štavljena sa sintetskim štavilima i formaldehidom, štavljenje formaldehidom s ribljim uljem i sintetskim štavilima i dr.

DOGOTAVLJANJE KOŽA

Iako su štavljenjem kože poprimile najvažnija svojstva koja se zahtijevaju od gotovih koža, potrebno ih je učiniti još podesnijim za izradbu kožnih predmeta. To se postiže brojnim dogotovnim obradama, nakon kojih se tek dobiva gotova koža kao finalni proizvod.

Pojedinačni zadaci dogotovnih obrada jesu: poboljšavanje mehaničkih svojstava koža, povećanje randmana površine i stupnja iskorištenja u finalnoj preradbi, proširivanje mogućnosti upotrebe te prikladan vanjski izgled za proizvodnju određenih kožnih predmeta (pretežno kožne obuće i odjeće). U posljednje vrijeme, uz poboljšanje starih, razvile su se mnoge nove dogotovne obrade, dok se broj postupaka pripremanja i štavljena u praksi smanjio i pojednostavnio.

Dogotovne obrade mogu se klasificirati na mehaničke obrade mokrih uštavljenih koža, kemijske dogotovne obrade, sušenje, vlaženje i dosušivanje uštavljenih koža, mehaničke obrade suhih uštavljenih koža, dogotavljanje lica i završne mehaničke obrade.

Mehaničke obrade mokrih uštavljenih koža

Mehaničke obrade mokrih uštavljenih koža obuhvaćaju: kruponiranje, polovljenje, cijepanje, odležavanje, cijedenje, struganje, izbijanje i istezanje.

Kruponiranje se primjenjuje obično za teške biljno štavljene goveđe kože zbog velikih razlika građe u pojedinim dijelovima površine. Tim se omogućuje njihovo posebno dogotavljanje i ujedno olakšava dalja preradba. Kruponiranje se provodi na stolu ručnim razrezivanjem koža.

Polovljenje se provodi obično za velike goveđe kromno štavljene kože radi lakše dalje preradbe. Radi se također ručno pomagalicama za ravno vođenje noža.

Cijepanje koža radi stanjivanja i postizanja jednolične debljine po cijeloj površini može se provesti ne samo prije već i poslije štavljena. Postupak i strojevi za cijepanje uštavljenih koža odgovaraju onima za cijepanje golica.

Odležavanje poslije biljnog štavljena povisuje vezanje štavnih tvari na kožno tkivo, ujednačuje vlagu i olakšava dalju obradu.

Cijedenje. Kože nakon obrada u tekućinama sadrže uvijek velike količine vode (poslije jednog dana odležavanja 70–85%).

Za cijedenje se upotrebljavaju danas pretežno strojevi s valjcima. Voda se iz koža istiskuje pomoću dvaju pritisnih valjaka obloženih manšetama (orukvicama) od pusta. Nakon cijedenja u takvu stroju kože sadrže 45–60% vlage. Za cijedenje sitnih koža upotrebljavaju se i centrifuge.

Struganje (falcenje). Poslije prvog cijedenja kromne se kože stružu rezanjem kožnog tkiva s mesne strane, kako bi se postigla ravnomjerna debljina po cijeloj površini koža. Time se olakšava kasnije brušenje, laštenje i glačanje, a postiže se i svrsishodnija upotreba gotove kože.

Kože se stružu danas isključivo na strojevima kojima radni valjak ima usadene oštre, od sredine u suprotnim smjerovima zavijene spiralne noževe.

Poslije struganja vaganjem se utvrđuje tzv. strugana težina golica. Ta težina služi za izračunavanje pomoćnih sredstava potrebnih za dalju kemijsku obradu.

Nakon struganja potrebno je radi ekonomičnosti proizvodnje razvrstati kože za pojedine namjene.

Izbijanje i istezanje obavlja se obično poslije bojenja i maščenja, a prije sušenja. Izbijanje (štosanje) je važna dogotovna obrada koja se obavlja radi izgladivanja i učvršćivanja lica, uklanjanja prirodnih nabora, uz istodobno izravnavanje prirodne zaobljenosti koža, i istezanja radi postizanja veće površine gotovih koža (oko 2%). Skoro je sve vrste koža potrebno izbijati, iznimka su samo neke mekane rukavičarske kože, semiš-kože i krzna.

Prije se izbijanje provodilo ručno. Međutim, kako je takva obrada veoma naporna i spora, a zahtijeva i kvalificiranu radnu snagu, to se danas pretežno provodi na strojevima, a ručno eventualno samo za dotjerivanje, osobito dijelova nogu i glave.

Izbijanje biljno štavljenih koža lakše se provodi od kromno štavljenih koža, zbog punije i čvršće građe. Za izbijanje donskih koža upotrebljavaju se strojevi s bubnjem. Podloga je za kožu na takvu stroju pokretni poluvaljak većeg promjera, dok je uski valjak s noževima također pokretan kako bi se mogla obraditi cijela koža.

Strojevi za izbijanje s ravnim stolom sastoje se od velikog pokretnog stola na koji se polažu kože za obradu. Iznad stola smješten je manji rotacijski valjak sa spiralnim noževima koji se može poprečno pokretati. Na takvim strojevima obrađuju se teške remenske i ostale biljno štavljene kože velike površine.

Kromne i lakše vrste koža obično se posebno ne izbijaju, već se izbijanje provodi zajedno s cijedenjem na tzv. strojevima za istezanje s valjcima. Donosni valjci cijede, a zatim tupi spiralni noževi radnog valjka jakim pritiskom poravnavaju nabore i izbijaju lice uz istezanje kože po cijeloj površini. Podesno je da se gornji transportni valjak može zagrijavati, kako bi se ujedno postigao i određeni učinak glačanja lica i njegova učvršćivanja lakim prosušivanjem.

Kemijske dogotovne obrade

Kemijske dogotovne obrade obuhvaćaju: pranje, broširanje (kvašenje), izbjeljivanje, neutralizaciju, doštavljanje i punjenje, otežavanje, fiksiranje, impregniranje, hidrofobiranje, osnovno bojenje i maščenje.

Pranje se provodi tokom proizvodnje svih vrsta koža i po nekoliko puta. Obično je svrha pranja uklanjanje nepotrebnih tvari pretežno iz površinskih slojeva, koje bi mogle smetati idućim procesima ili smanjiti kakvoću proizvedenih koža. Može se provesti u osnovi na dva načina, i to valjanjem u određenoj količini, obično, mlake vode i njenom eventualnom izmjenom po nekoliko puta ili ispiranjem tekućom, obično hladnom vodom. Ispiranje se može provesti u rotacijskim bačvama. Ustanovljeno je da je pranje valjanjem u određenoj količini vode mnogo djelotvornije od ispiranja.

Biljno štavljene kože peru se neposredno nakon štavljena da bi se uklonio višak nevezanih štavnih tvari i time spriječio osobito nastajanje tamnog i lomljivog lica.

Kromno štavljene kože peru se općenito nekoliko puta. Prije neutralizacije pranjem se uklanja dio kiseline i topljivih soli, te čestice koža zaostale nakon struganja. Pranjem poslije

neutralizacije odstranjuju se nastale soli, jer bi se inače poslije sušenja mogao pojaviti bijeli osip na površini kože.

Uštavljene semiš-kože sadrže uvijek ostatke masnoća, koje je potrebno pranjem ukloniti da bi kože dobile svijetlu boju i da bi se mogle bojiti.

Glase-štavljene kože potrebno je nakon kvašenja temeljito isprati radi uklanjanja suvišne kaše s površine kože.

Broširanje (kvašenje). Pri proizvodnji nekih vrsta kože (kromne velurne i rukavičarske kože, biljno predštavljene kože, glase-kože) potrebno je međusušenje, nakon kojeg se kože moraju ponovno dobro nakvasiti da bi se mogle dalje obraditi, posebno osnovno bojenje. Postupak se označuje kao broširanje, prema uobičajenom nazivu te obrade u proizvodnji glase-koža.

Međusušene kože često se dosta teško kvase, pa se to pospešuje primjenom tenzida, slabih otopina kiselina (npr. mliječne) ili slabih lužnatih otopina (npr. amonijaka), ili posebnih priprava.

Kromne velur-kože broširaju se uz kratko pokretanje da se previše ne razahle kožna vlakna.

Biljno štavljene crust-kože potrebno je također najprije nakvasiti, a zatim dobro isprati da bi se prije doštavljanja uklonile topljive tvari i postiglo potrebno površinsko odštavljanje i odmašćivanje kože.

Izbjeljivanje u preradbi kože nije postupak razgradnje obojenih tvari oksidacijom ili redukcijom, već ujednačivanje i posvjetljavanje boje.

U proizvodnji biljnih kože izbjeljuje se obično kad se zahtijeva da su boje svjetlije nego što su nakon štavljenja, a nekad i za uklanjanje mrlja na površini.

Izbjeljivanje kromnih kože, potrebno samo za postizanje bijelih ili pastelnih obojenja, teško se provodi. Najčešće se u tu svrhu primjenjuju sintetska štavila, a ponekad i obrada natrij-tiosulfatom uz zakiseljavanje. Moguće je i istaložiti netopljive bijele soli u kožnom tkivu, npr. obradom kože otopinom barij-klorida ili olovnog acetata, pa istaložiti pripadne sulfate razrijeđenom sumpornom kiselinom ili otopinom magnezij-sulfata. Također se primjenjuje obrada kromnih kože bijelim pigmentima.

Semiš-kože i aldehidima ušavljene kože obično se izbjeljuju otopinom kalij-permanganata uz zakiseljavanje. Nakon toga se peru i obrađuju natrij-bisulfitom i kiselinom. Primjenjuje se i vodik-superoksid, natrij-klorit te redukcijska sredstva kao natrij-hidrosulfit i natrij-ditionit.

Neutralizacija je postupak kojim se uklanja slobodna kiselina, uključujući i kiselinu lagano vezanu na kožno tkivo (u praksi pretežno sumpornu), a da se pri tom znatnije ne izmijene kromne soli vezane na kolagenska vlakna. Nedovoljno uklanjanje slobodnih kiselina, osobito iz sloja lica, otežalo bi doštavljanje, bojenje i mašćenje, dok prejaka neutralizacija ireverzibilno pogoršava svojstva gotovih kože prelazenjem vezanih kromnih soli u bazičnije spojeve.

Glavni je učinak neutralizacije sniženje jakog kationskog naboja kromno ušavljenih kože, što usporuje vezanje čestica bojila i masti, pa ti procesi protječu ujednačenije i bez stvaranja mrlja. Na konačna svojstva kromnih kože mnogo utječe vrsta primijenjenih sredstava i način provedbe neutralizacije.

Zbog određene sposobnosti vezanja na kožno tkivo, slobodnu sumpornu kiselinu nije moguće jednostavno isprati vodom. U tu se svrhu upotrebljavaju danas još uvijek alkalne soli slabo disociranih kiselina, kao npr. natrij-bikarbonat, soda ili boraks, te još blaži amonij-bikarbonat. Međutim, ta sredstva mogu djelovanjem svojih hidrolizom oslobođenih hidroksilnih iona nepoželjno povišiti bazicitet kromnih kompleksa vezanih na kolagenska vlakna. Zbog toga se pojavljuje prejaka neutralizacija vanjskih slojeva kože uz slab dubinski učinak, a stezanje lica pre naglim dodavanjem ili dodavanjem njihovih nedovoljno razrijeđenih otopina. Osim toga, stvaranjem taloga krom-hidroksida u čorbama mogu nastati mrlje na licu kože.

Neutralizacijom alkalnim sredstvima uklanja se samo slobodna kiselina, ali u kolagen-kromnim kompleksima ostaju akva-skupine i kisele, pretežno sulfato-skupine, pa hidroliza može dalje teći uz povišavanje bazičnosti kromnog kompleksa i oslo-

bađanje novih količina kiselina. Zbog toga su za neutralizaciju podesnije neutralne soli koje ne tvore hidroksilne ione, a njihovi kiselinski ostaci imaju jaku sposobnost maskiranja kromnih soli.

Dalja je mogućnost uklanjanja kiselina iz kromnih kože obrada neutralnim solima štavinih sulfokiselina. Pri tom se kationom tih soli neutraliziraju slobodne kiseline bez promjene baziciteta kromnih kompleksa, a oslobađaju se štavne sulfokiseline koje se vežu na kožno tkivo i time blago doštavljaju. Tako se postižu punije kože te fino i čvrsto lice.

U praksi se često upotrebljavaju i druge kombinacije dvaju sredstava za neutralizaciju, kao npr. natrij-bikarbonat i kalcij-formijat, te jedan od njih s blagim sintetskim štavilima.

Neutralizacija se obično provodi u rotacijskim bačvama u kojima se nastavlja doštavljanje, bojenje i mašćenje kože.

Doštavljanje i punjenje provodi se danas obično za sve vrste, a naročito goveđe, kromno ušavljene kože. Za postizanje poželjnog učinka doštavljanja potrebno je da se odgovarajuće tvari pretežno vežu na kožno tkivo, pa su općenito u tu svrhu podesne sve vrste štavila. Zadaci su doštavljanja brojni, a to su: ujednačivanje debljine, punoće, čvrstoće i poroznosti svih dijelova kože, smanjenje istezljivosti, učvršćenje lica, a ponekad i njegova priprema za brušenje, utiskivanje te dogotavljanje, omogućavanje provedbe nekih načina sušenja kože, povećanje otpornosti kože prema trošenju te povišenje randmana površine i poboljšanje kakvoće i stupnja iskorištenja gotovih kože. Glavna svrha punjenja, međutim, uglavnom je samo smanjivanje propusnosti za vodu, a postiže se pretežno ulaganjem prikladnih tvari u međuvlaknate prostore. Međutim, doštavljanje i punjenje obično se ne mogu posvema razlučiti, jer svako doštavljanje ima određeni učinak punjenja, a često je i obratno.

U industriji kože odavno su se nastojali provesti jednaki pripremni radovi i kromno štavljenje, a potrebna diverzifikacija u pojedine vrste gotovih kože provesti doštavljanjem i dogotavljanjem, radi racionalizacije proizvodnje i stvaranja mogućnosti najboljeg namjenskog razvrstavanja uz skraćivanje vremena izradbe. S tim u vezi veoma su važni postupci doštavljanja, koji su među ostalim, npr., omogućili podesnu preradbu teških govedih kože, koje su se ranije upotrebljavale jedino za proizvodnju donjih i tehničkih kože, u kože za gornje dijelove obuće.

Doštavljuje se obično u vodenoj otopini i to sve više u tzv. kratkim (do 50% vode na težinu struganih kože), a time koncentriranijim kupeljima.

Danas se primjenjuju brojna anorganska i organska sredstva za doštavljanje i punjenje, i to rijetko pojedinačno, već u različitim kombinacijama. Stoga je broj mogućih načina doštavljanja kože gotovo neiscrpan i različit skoro u svakoj tvornici.

Ponegdje se za doštavljanje primjenjuju *štavne kromne soli* nakon štavljenja nekim postupkom (uključujući i kromno štavljenje). Kromno doštavljanje daje meke kože dobrog opipa, koje se lako boje, ali su istezljive, nedovoljno se pune, naročito u rahlijim dijelovima, i teško se bruse. Doštavljanjem *cirkonijskim solima* postižu se kože koje se bolje bruse, manje su istezljive i čvršćeg su lica. Obrada *kaolinom*, koji nema štavne moći, puni rahle dijelove kože a lice se lakše brusi.

Općenito kože doštavljene samo navedenim mineralnim sredstvima nemaju dovoljnu sposobnost brušenja i utiskivanja, pa se primjenjuju obično u kombinacijama s drugim sredstvima, obično biljnim i sintetskim štavilima ili štavnim smolama.

Polikondenzati silicijske kiseline doštavljaju i pune kromne kože uz povišenje koeficijenta trenja, olakšavaju brušenje te povećavaju debljinu i čvrstoću obrađenih kože.

Polimerne fosforne kiseline (polimerni fosfati) također doštavljaju kromne kože. Povišuju vezanje kromnih soli na kožno tkivo, ujednačuju raspodjelu masti i povećavaju moć površinskog vezanja pokrivnih bojila.

Doštavljanje i punjenje biljnim i sintetskim štavilima primjenjuje se za kromne kože veoma često, jer povišuje punoću, iako ne selektivno, povišuje randman površina, olakšava brušenje lica, sušenje i lijepljenje. Međutim, ta sredstva, naročito u prevelikim količinama, opterećuju kožno tkivo, što se odražava

na grubljem licu, povećanju tvrdoće, smanjenju istezljivosti i podatnosti kože, smanjenju njihove čvrstoće na kidanje, osobito nakon dužeg uskladištenja. Sintetska štavila, s obzirom na to, imaju mnogo povoljnija svojstva od biljnih štavila. Učinak doštavlivanja osobito ovisi o vrsti kromnog štavjenja i neutralizaciji, pa nedovoljna neutralizacija, npr., uzrokuje taloženje primijenjenih štavila u površinskim slojevima kože.

Biljnim i sintetskim štavilima može se doštavljivati na veoma različite načine i u različitim fazama preradbe (za vrijeme ili poslije neutralizacije, bojenja ili mašćenja). Nekad se provodi najprije sintetskim, pa zatim biljnim štavilima, zbog toga što smanjivanjem pozitivnog naboja površine kromnih kože sintetska štavila olakšavaju prodiranje biljnih štavlnih tvari u kožno tkivo.

Često se doštavljuje biljnim i sintetskim štavilima uz upotrebu različitih umjetnih smola. Od biljnih štavila danas se najviše upotrebljavaju ekstrakti mimoze, kebrača i kestena.

Doštavlivanje i punjenje sintetskim smolnim štavilima danas je u praksi veoma rašireno pri preradbi kromnih, posebno teških govedih kože. Primjenjuju se različiti polimerizati i polikondenzati, a općenito se od primijenjenih sredstava zahtijeva da imaju određenu sposobnost štavjenja, da im čestice nisu prevelike tako da bi mogle brzo prodirati i ravnomjerno se rasporediti u kožnom tkivu, da nisu lako zapaljive, da ne oštećuju zdravlje i okoliš, te da su dovoljno stabilne kako se s vremenom ne bi mijenjala svojstva obrađenih kože. Obradom samo umjetnim smolama skuplja se površina kože, pa se primjenjuju najčešće zajedno s biljnim i sintetskim štavilima da bi se kompenzirao taj nedostatak.

Doštavlivanje i punjenje vodenim disperzijama netopljivih umjetnih smola (poliakrilati, mješoviti polimeri kloroprena i akrilata te dr.) dosta se primjenjuje u današnjoj kožarskoj praksi. Na postupak utječu veoma brojni faktori: štavna moć i molekularna težina smole, naboj njihovih čestica i kožnih vlakana, postojanost disperzije, sadržaj pomoćnih sredstava (emulgatora, stabilizatora, plastifikatora, elektrolita), pH disperzije i kože, temperatura, sadržaj masti kože i dr.

Vodene disperzije netopljivih umjetnih smola za doštavlivanje, iako nemaju veći štavni učinak, upotrebljavaju se zbog sposobnosti selektivnog punjenja rahlih dijelova kože te zbog učinka učvršćenja lica i smanjivanja propusnosti kože za vodu. Nadalje se njihovom upotrebom postiže lakše brušenje lica te poboljšanje fizikalnih svojstava kože i adhezije sloja pokrivnih boja. Higijenska svojstva kože (propusnost za zrak i vodu) smanjuju se doštavlivanjem disperzijama umjetnih smola, ali se mogu donekle zadržati.

Za doštavlivanje i punjenje kože mogu se primijeniti različite u vodi topljive smole. Najviše se upotrebljavaju amino-smole, proizvodi kondenzacije alifatskih ili heterocikličkih spojeva koji sadrže dušik (mokraćevina, dicijandiamid, melamin i dr.) s formaldehidom umjerena štavnog učinka. Mogu se primijeniti u obliku monomera ili djelomično kondenziranih polimera (npr. metilolni pretkondenzati mokraćevine i melamina), koji u kožnom tkivu utjecajem kiselih katalizatora lako dalje kondenziraju, te u obliku već dovoljno kondenziranih polimera.

U kožarskoj praksi danas se veoma mnogo upotrebljavaju smolna štavila na osnovi dicijandiamida i stabilizirane karbamidne smole. Ti su proizvodi u vodi teško topljivi ili netopljivi, imaju mali štavni učinak, a iz disperzija talože se u međuvlaknatim prostorima kože promjenom pH ili djelovanjem biljnih i sintetskih štavila.

Sposobnost selektivnog punjenja glavna je prednost amino-smola, jer rahli dijelovi kože (okrajine i vratovi) adsorbiraju i vežu veće količine amino-smola od gusto građenih dijelova (leđa). Najveću sposobnost punjenja imaju melamin-formaldehidne smole.

Dalje prednosti amino-smola za doštavlivanje jesu: povećanje čvrstoće, osobito rahlih dijelova kože, mogućnost primjene i na biljno štavljene kože, postizanje čvrstog lica koje se dobro brusi, te zadržavanje dobrih higijenskih svojstava kože.

Dosadašnji postupci doštavlivanja provodili su se nakon neutralizacije, a poslije doštavlivanja slijedilo je osnovno bojenje i mašćenje, s višekratnim međuspiranjem kože vodom u po-

sebnim kupeljima. Takvi procesi zahtijevaju dosta rada i velik potrošak vode i energije. Radi racionalizacije razrađen je tzv. *kompaktni postupak* doštavlivanja. Sastoji se u tome da se nakon neutralizacije provodi bojenje i mašćenje, a zatim anionsko doštavlivanje, i to sve u jednoj kupelji.

Nakon kompaktnog doštavlivanja masnoće su potpuno ušle u kožno tkivo, pa se površina lica i mesna strana pod opipom osjeća suhom. Stoga se preporučuje domašćivanje (tzv. top ili završno mašćenje), koje povoljno utječe na kakvoću kože, osobito s obzirom na svojstva sloja lica. Za ovo mašćenje podesni su u vodi topljivi proizvodi na osnovi lanolina ili kationska sredstva za mašćenje. Kad je provedena veoma jaka neutralizacija (npr. u proizvodnji mekih napa-koža) dopunsko mašćenje nije potrebno.

Nakon kompaktnog doštavlivanja kože se moraju temeljito isprati zbog visokog sadržaja soli u kupelji.

Otežavanje. Kad punjenje kože prijeđe određenu mjeru, tako da se ne poboljšavaju neka od svojstava, nego samo povećava težina, tada se postupak zove otežavanje. Provodi se samo za kože koje se prodaju po težini (donske kože). Otežavanjem se obično pogoršavaju mehanička svojstva gotovih kože, osobito čvrstoća na kidanje, otpornost na trošenje i gipkost.

Otežava se najčešće koncentriranim biljnim štavnim ekstraktima, osobito ekstraktom iz kebračevine, pokretanjem u bačvi. Pri tom prodire u kožno tkivo i u njemu ostaje više štavlnih tvari nego se mogu vezati.

Za otežavanje uobičajeni su i brojni drugi dodaci (magnezij-sulfat, glukoza, dekstrin, emulzijska ulja), kojima se podešavaju svojstva primijenjenih biljnih ekstrakata te boja i gipkost kože, a sprečava izbijanje soli na njihovu površinu.

Fiksiranje se provodi nakon biljnog štavjenja, a osobito nakon otežavanja biljnim ekstraktima, jer dio štavlnih tvari nije vezan, nego samo uložen u međuvlaknate prostore kožnog tkiva. Te nevezane štavne tvari potrebno je taloženjem podesnim sredstvima pretvoriti u vodi netopljive tvari da se za vrijeme upotrebe (npr. donova za obuču) ne bi otapale i migrirale prema površini, stvarajući tamno, nejednolično obojeno i lomljivo lice. Za fiksiranje se upotrebljavaju različita sredstva, kao npr. aluminij-sulfat, koji taloži nevezane štavne tvari, i češće bjelančevine (tutkalo, kazein), koje s nevezanim štavnim tvarima tvore netopljive spojeve. Bolji dubinski učinak postiže se kondenzacijskim proizvodima uree i formaldehida, monomera metilol-uree, koji kondenziraju u kožnom tkivu, i dr.

Impregniranje je obrada osobito donskih i nekih tehničkih kože, pretežno samo ulaganjem u međuvlaknate prostore većih količina različitih u vodi netopljivih tvari da bi se smanjila propusnost za vodu i povećala otpornost prema trošenju. Bilo je predloženo mnogo postupaka i sredstava za impregniranje kože, ali se nijedan ne primjenjuje u praksi. Glavni je razlog u tome što se impregniranjem smanjuju higijenska i neka druga svojstva kože.

Hidrofobiranje je noviji postupak kojim se, nasuprot impregniranju, nastoji smanjiti propusnost za vodu bez prejakog punjenja i uz zadržavanje higijenskih svojstava (primanje i puštanje vodenih para), plastičnosti i drugih svojstava kože. Pri tom se primijenjena sredstva obično svojim aktivnim skupinama vežu na kožno tkivo, a hidrofobnim skupinama smanjuje upijanje vode obrađenih kože. U tu svrhu primjenjuju se stearato-kromkompleksni spojevi, kromni kompleksi alkilnih estera fosforne kiseline, fluorirane masne kiseline vezane na krom, posebno priredene emulzije nekih polimera, npr. izocijanata i dr. Dobra hidrofobna svojstva imaju i različiti silikoni, ali njihov učinak često nije stalan zbog toga što nemaju sposobnost vezanja na kožno tkivo ako nisu posebno priređeni.

Najčešće se hidrofobiraju velutirane kože koje nemaju zatvorenog lica, pa im je vlaknata površina veoma neotporna prema djelovanju vode, i semikromno štavljene i slabije mašćene goveđe kože anilinskog dogotavljanja.

Osnovno bojenje. Bojenje općenito služi za uljepšavanje izgleda i zadovoljavanje zahtjeva mode u proizvodnji većine vrsta gotovih kože, osim, npr., donskih i tehničkih. Pri tom se

razlikuje osnovno bojenje, kojim se određena bojila kemijski vežu na vlakna ušavljenih koža, i pokrivno bojenje, kojim se na površinu koža nanose tanke opne (filmovi) različitih vezivnih sredstava, obojenih dodatkom pigmentata koji ne posjeduju sposobnost vezanja na kožnu tvar. Te opne adhezijom prijanjaju na površinu koža i time im daju obojeni izgled. Danas za osnovno bojenje služe gotovo samo organska sintetska (tzv. anilinska ili katraska) bojila (v. *Bojila* TE 2, str. 84), dok su različita prirodna bojila izgubila svako značenje.

Izbor bojila i postupaka ovisi u prvom redu o vrsti štavila te o svrsi bojenja, npr., samo površinsko bojenje (koža za gornje dijelove obuće), bojenje po cijelom presjeku (odjevna i tapetarska koža te ševro), bojenje kože koja se upotrebljava s mesne strane uz zadržavanje vlaknatog izgleda (velutirane kože) i bojenje samo s jedne strane (kao npr. crust-koža). Poseban je slučaj bojenje koža koje se dogotavljaju jakim pokrivnim bojenjem pigmentiranim vezivnim sredstvima. Osnovno bojenje na licu tako dogotovljenih koža i ne zamjećuje se, pa se provodi što jednostavnije i na njegovu se kakvoću ne postavljaju visoki zahtjevi.

S obzirom na današnju primjenu mogu se sintetska bojila za osnovno bojenje kože razvrstati na sljedeće skupine:

Anionska bojila (kisela, direktna i specijalna bojila). Služe pretežno za bojenje svih vrsta kromnih koža, a proizvode se pod različitim nazivima.

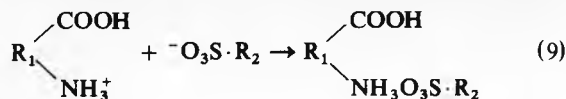
Kationska (bazična) bojila. Služe za bojenje biljno štavljenih koža, a i za davanje življeg tona kožama obojenima ostalim bojilima. Za bojenje kromnih koža mogu se primijeniti samo nakon njihove prethodne obrade anionskim štavnim tvarima ili anionskim bojilima. Tada bazično bojilo stvara s upotrijebljenim anionskim sredstvom lak-obojenje na površini kromnih koža. Kationska bojila daju veoma živa obojenja, ali po postojanosti mnogo zaostaju za anionskima.

Metalkompleksna bojila. Veoma kvalitetna bojila visokih postojanosti, služe pretežno za bojenje slabo pokrivenih (anilinskih) vrsta kože.

Sumporna bojila. U vodi netopljiva bojila, primjenjuju se samo za bojenje semiš-koža.

Tekuća bojila su pripravci pretežno metalkompleksnih bojila otopljenih u smjesi organskih otapala i vode. Služe za bojenje crust-koža s jedne strane, djelomično za bojenje pokrivnih dogotovnih slojeva te za priređivanje listera za prskanje velutiranih koža. Nanose se prskanjem ili tiskanjem, ali se tim postupcima ne može postići postojanost kao bojenjem metalkompleksnim bojilima u bačvi.

Biljno štavljene kože su anionskog karaktera, pa intenzivno vežu kationska (bazična) bojila, a slabo se boje anionskim bojama. Odnosi su kod kromnih koža složeniji, jer nastaje reakcija između reaktivnih skupina i bojila glavnim valencijama te vezanje bojila sporednim valencijama kompleksa kroma. Vezanje sporednim valencijama to je izrazitiše što su kompleksi kroma nestabilniji i što sadrže više molekula vode. Zbog pretežno kationskog naboja uzrokovanog reaktivnim amino-skupinama kromne se kože dobro boje anionskim bojilima:



Prodiranje direktnih bojila, koja imaju veće molekule, slabije je od kiselih. Snižavanjem pH kupelji pojačava se kationski naboj kromnih koža, pa se povećava vezivanje anionskih bojila i time poboljšava njihovo iskorištenje iz kupelji.

Kad su kože ušavljene maskiranim kromnim solima, potrebno je pri bojenju paziti da je površina kože poprimila anionski naboj. Sušenjem se smanjuje kationski naboj površine kromnih koža. Stoga je potrebno da se on obnovi dodatkom kationskih sredstava za kvašenje ako se boji nakon sušenja (kao npr. u proizvodnji velutiranih koža), osobito kad se žele postići tamni, zasićeni tonovi.

Na bojenje utječu i drugi brojni faktori: kemijska građa bojila, mehanizmi difuzije i adsorpcije bojila, temperatura, pH kupelji, sadržaj neutralnih soli i dodatak sredstava za egaliziranje, te svojstva vode.

Provođenje osnovnog bojenja. Osnovno bojenje još uvijek se najčešće provodi u rotacijskim bačvama u vodenoj kupelji. Te se bačve razlikuju od štavinih bačava samo time što su uže (odnos visine i širine oko 3 : 2).

Danas se, osobito za bojenje koža osjetljivih na kidanje (npr. sitne te vrlo velike i tanke goveđe odjevne i tapetarske kože), primjenjuju automati od nerđajućeg čelika. Izgrađeni su na principu strojeva za pranje rublja, samo je perforirani bubanj podijeljen na tri komore u obliku slova Y. Zbog toga su mehanički učinci u tom uređaju veoma blagi, tako da se i najosjetljivije kože mogu u njemu bojiti bez oštećivanja.

Neke vrste koža (npr. sve velutirane kože, te tapetarske, odjevne i rukavičarske kože) potrebno je obojiti puno dublje, u određenim slučajevima i po cijelom presjeku, kako pri brušenju ili kasnije pri upotrebi istezanjem ili oštećivanjem ne bi mijenjale ton. Tada se primjenjuju pretežno kisela bojila zbog dobre sposobnosti prodiranja kroz kožno tkivo.

Biljno-sintetske štavljene sitne kože mogu se bojiti kiselim ili prema kiselinama otpornim direktnim bojilima, ali su potrebne 2,5–3 puta veće količine bojila. Biljno predštavljene kože najpodesnije je lako odštaviti blagim lužnatim sredstvima i doštaviti kromnim štavilima.

Kad je potrebno da se oboji samo jedna strana kože, dok druga ostaje neobojena (npr. glase-kože, masna kravina u boji tapetarske kože) boji se ručnim nanošenjem otopina bojila plišanom četkom. Za jednostavno i brzo osnovno bojenje velikih količina suhih neobojenih crust-koža razvijen je postupak bojenja prskanjem posebnim otopinama bojila po nekoliko puta dok se ne postigne željeni ton. U proizvodnji nekih drugih vrsta koža (odjevne, rukavičarske, tapetarske) razvio se u osnovi istovjetan postupak, tako da se kože oboje u bačvi na nekoliko osnovnih tonova. Osušene se kože zatim prema potrebi neposredno prije dogotavljanja prskanjem podese na poželjnu nijansu. U tu svrhu proizvedena su i posebna sredstva (tekuća bojila), kao otopine podesnih sintetskih bojila u smjesi organskih otapala i vode, te druga pomoćna sredstva (npr. penetratori ili driversi) koja omogućuju postizanje povoljnih rezultata.

Za bojenje samo jedne strane kože, osim prskanja, primjenjuju se danas i neki strojevi preuzeti iz tekstilne industrije. Pri upotrebi stroja za bojenje tiskanjem, kože prolaze ispod valjaka koji nanose koncentrirane otopine bojila na lice kože.

Danas na tržište dolazi i niz pomoćnih sredstava za bojenje kojima se postižu posebni učinci (kao sredstva za egaliziranje, dispergiranje, izbjeljivanje, produbljivanje i fiksiranje boje).

Mašćenje je važna obrada svih vrsta koža. Nemašćene ušavljene kože nakon sušenja postaju tvrde, nepodatne i lomljive. Mašćenjem se vlakna kože omataju finim slojem masnoće koji sprečava njihovo sljepljivanje pri sušenju i smanjuje međusobno trenje. Stoga su mašćene gotove kože mekše, gipkije i istezljivije, finijeg opipa, povišene otpornosti prema kidanju i trošenju, smanjenog upijanja i propusnosti vode, te boljih svojstava toplinske izolacije. Osim toga, mašćenje određuje sposobnost upijanja lica koža, što je veoma važno za provođenje dogotavljanja.

Količina masnoća koja se primjenjuje za mašćenje veoma varira, već prema vrsti i poželjnim svojstvima gotovih koža.

Za mašćenje koža upotrebljavaju se gotovo sve biljne i životinjske masti i ulja (v. *Masti i ulja*), neke njihove prerađevine (degras, očvršćene masti, sulfatirana i sulfonirana ulja, sapuni, glicerini, stearini) te različite tvari sličnih fizikalnih svojstava (npr. voskovi, mineralna ulja, parafin, cerezini). Sve se više primjenjuju i sintetske masti i ulja, jer se odlikuju jednoličnim sastavom i dobrom moći vezanja na vlakna kromno ušavljenih koža.

Kože se većinom maste u vodenoj kupelji ili se maste vlažne, jer su tada njihova vlakna međusobno odijeljena tako da ih masnoće mogu brže i jednoličnije obaviti (najpodesniji je sadržaj vlage 30–40%). Moguće je mastiti i suhe kože, ali se takav postupak u praksi manje provodi.

Mašćenje koža može se provesti neemulgiranim ili u vodi emulgiranim masnoćama. Ušavljena koža prima neemulgirane masnoće adsorpcijom, kojoj brzina ovisi, osim o poroznosti kože, uglavnom o viskoznosti primijenjenih masnoća. Zagrijavanjem se smanjuje viskoznost, pa masnoće mogu lakše prodirati uskim međuvlaknatim prostorima u unutrašnje slojeve koža.

Mašćenje koža ubrzava se osobito primjenom emulzije masnoća u vodi. Priređivanje emulzija prirodnih masti i ulja olakšavaju površinski aktivne tvari (emulgatori, sredstva za kvašenje). Sulfatirana ulja, koja se najčešće primjenjuju za mašćenje kože, stvaraju emulzije i bez dodatka posebnih sredstava. Njihove sulfatirane čestice djeluju kao anionski emulgatori, pa drže u emulziji nesulfatirani dio čestica, a donekle i čestice drugih, eventualno dodanih neobrađenih ulja.

Nakon mašćenja dio masti nalazi se samo uloženo u međuvlaknatim prostorima i može se ekstrahirati organskim otapalima. Dio masnoća međutim, ne može se ekstrahirati, jer je kemijski ireverzibilno vezan na kožnu tvar. To se obavlja osobito reakcijama nezasićenih dvojnih (poliinskih) veza i sulfatnih skupina ulja. Stoga se posebno dobro kemijski vežu riblja i sulfatirana ulja.

Za mašćenje kromnih koža, zbog njihova kationskog karaktera, najpodesnije su anionske emulzije. Negativno nabijene čestice ovih emulzija talože se pretežno u vanjskim slojevima kromnih koža, a dubina prodiranja ovisi u prvom redu o stabilnosti emulzije. Neutralizacijom i bojenjem anionskim bojilima slabi se pozitivni naboj površinskih slojeva, pa se masnoće talože u dubljim jače pozitivno nabijenim slojevima kromnih koža.

Biljno štavljene kože imaju anionski karakter, pa anionske emulzije prolaze kroz kožno tkivo bez taloženja čestica masnoća. Stoga se za njihovo mašćenje moraju primijeniti kationske emulzije, što znači da se mogu mastiti iz emulzija kao i kromne kože.

Glavni načini mašćenja koža u praksi jesu: vrela mašćenje, površinsko nauljivanje, ručno premazivanje, mašćenje u bačvi talinom masnoća i mašćenje emulzijama (tzv. likrovanje).

Vrela mašćenje provodi se u proizvodnji remenskih koža tako da se potpuno osušene biljno štavljene kože potapaju u talinu smjese pretežno krutih masnoća.

Nauljivanje površine biljno štavljenih, osobito đonskih koža provodi se poslije cijedenja, a prije sušenja, kako bi se spriječilo preveliko povlačenje nevezanih biljnih štavni tvari brzim isparivanjem vlage iz srednjih slojeva u sloj lica.

Sušenje, vlaženje i dosušivanje

Sušenje se provodi obično nakon mašćenja, cijedenja i izbijanja kako bi se iz koža uklonila suvišna vlaga. Osim toga, tokom sušenja odvijaju se i drugi, za kakvoću koža te randman površine, veoma važni procesi. Tako sušenjem nastaju dopunske veze štavni tvari i kolagena, te poprečne veze osnovnih kožnih vlakana, čime se, zapravo, dovršava proces štavljenja. Zbog toga se u biljno štavljenim kožama, npr., sušenjem povisuje količina vezanih štavni tvari na račun nevezanih. Uštavljena kožna vlakna sušenjem gube sposobnost bubrenja, pa se osušene kože ne mogu više ponovno nakvasiti da bi se vratile u potpuno jednako prvobitno stanje.

Posljedica je popratnih procesa pri sušenju i smanjivanje površine, koje npr. pri sušenju slobodno obješenih kromno uštavljenih koža doseže i do 30% prvobitne površine, od čega određeni dio nepovratno. Podesnim postupcima mašćenja, doštavljivanja i sušenja moguće je bitno smanjiti taj gubitak. Stezanje je biljno štavljenih koža mnogo manje i iznosi svega 5...6% prvotne površine.

Sušenje koža podliježe svim zakonitostima sušenja drugih tvari, ali pri tom treba uzeti u obzir njihovu specifičnu kemijsku, i osobito vlaknату građu. Danas se u praksi općenito primjenjuju sljedeći postupci sušenja: konvektivno i kontaktno



Sl. 17. Postrojenje za sušenje koža lijepljenjem

Premazivanje je najstariji postupak mašćenja koji se još ponegdje zadržao u proizvodnji biljno štavljenih gornjih, remenskih i nekih drugih tehničkih koža te krzna.

Mašćenje u bačvi talinom masnoća primjenjuje se umjesto ručnog premazivanja u proizvodnji koža koje je potrebno jače mastiti (masna kravina, remenske kože, waterproof).

Likrovanje je mašćenje koža razrijeđenim emulzijama ulja u vodi. Provodi se u preradbi svih vrsta kromnih koža, a često i lakših biljnih koža.

Likrovanjem se nastoji postići poželjna mekoća i opip kože sa što manjom količinom masnoća.

sušenje, sušenje u vakuumu, radijacijsko sušenje i sušenje mikrovalovima.

Komorne sušare bile su prvi moderni uređaji za sušenje koža, a osnivaju se na konvektivnom postupku. Slobodno obješene kože suše se pri tom provođenjem toplog zraka, koji je potrebno ravnomjerno rasporediti po cijeloj komori uz mogućnost ponovne upotrebe ili zamjene svježim zrakom. Takvi uređaji upotrebljavaju se još samo za sušenje teških biljno štavljenih koža.

U tunelskim sušarama suši se također konvektivno tako da se kože obješene na beskonačnom lancu giblju u protustruji

toplog zraka uz automatsko podešavanje temperature i relativne vlažnosti. Postupak je ekonomičniji i podesniji za sušenje kromnih koža.

Sušenje lijepljenjem (pasting) isto tako se osniva na konvektivnom postupku, pri čem se vlažne kože (~60% vlage) giblju kroz tunelsku sušaru zalijepljene u istegnutom stanju s obje strane staklenih ili emajliranih ploča. Na izlazu se osušene kože istrgnu, ploče operu i postupak se ponavlja, pa sušara radi kontinuirano.

Prednosti su sušenja lijepljenjem u tome što se mogu postići učinci za koje je inače potrebno više operacija (izbijanje, sušenje, vlaženje, razvlačenje, napinjanje), te većem randmanu (~4%).

Lijepljenjem se danas pretežno suše teže i kruche vrste gornjih kromnih koža, u prvom redu govodi boks s umjetnim licem i kromni cjepanici. Postupak nije uspješan u proizvodnji svih vrsta mekanih koža.

Secotherm-postupak bio je prvi postupak kontaktnog sušenja koža, pri kojem su se kromne kože sušile zalijepljene na vodom zagrijavanu metalnu ploču. Iako je uređaj veoma jednostavan, a sušenje vrlo brzo (nekoliko minuta), postupak se nije održao u praksi uglavnom stoga što su proizvedene kože krute i prazne.

Uvođenjem **vakuumskih sušara** dobilo je kontaktno sušenje koža veće praktično značenje. Kože se bez upotrebe ljepljiva rasprostiru na stol uređaja od nerđajućeg čelika, koji se zagrijava na 50–85 °C. Zatim se na stol spusti poklopac uređaja koji s donje strane ima poroznu pustenu ploču ili finu žičanu mrežu koja pritisne rasprostrtu kožu po cijeloj površini. Time se sprečava skupljanje kože i njeno odvajanje od ploče stola tokom sušenja. Ispod poklopca stvara se vakuum, pa voda iz kože veoma brzo ispari, a vodena se para odsiše kroz pust ili mrežu poklopca.

Sušenje **infracrvenim zračenjem** nije se, pretežno iz ekonomskih razloga, moglo uvesti u praksu za glavno sušenje, već samo za sušenje nanosa dogotavljanja lica. Prednost je postupka što protječe uz niže temperature i podjednako u svim slojevima dogotovnih nanosa, za razliku od konvektivnih postupaka.

Sušenje mikrovalovima (strujom visoke frekvencije) ima brojne prednosti kao što je brzo protjecanje vlage uz relativno niske temperature, i to iz srednjih prema vanjskim slojevima kožnog tkiva bez usporedne migracije nevezanih tvari. Posebna je prednost što se postiže veće zagrijavanje vlažnijih od suših dijelova, zbog čega je vlažnost ujednačena po cijeloj površini kože, što je skupljanje koža za vrijeme sušenja razmjerno maleno te što se postižu veoma meke i glatke kože. Budući da je postupak znatno skuplji od uobičajenih, upotrebljavaju se takvi uređaji samo za ujednačivanje vlažnosti po cijeloj površini koža (kondicioniranje) prije mehaničkog mekšanja, razvlačenja, jer se time omogućuje jednoličan, veoma kvalitetan učinak ove obrade.

Vlaženje. Nakon sušenja kože sadrže svega 10–12% vlage, pa su općenito veoma krute i tvrde. Da tokom sljedećih mehaničkih obrada ne bi naprskavale ili se lomile, moraju se prethodno ponovno donekle ovlažiti. Pri tom je potrebno vlažnost što ujednačenje rasporediti po svim kožama i u pojedinim njihovim dijelovima, kako bi se postigao poželjni jednoličan učinak razvlačenja.

Jedan od najstarijih postupaka vlaženja koji se još primjenjuje u proizvodnji biljno i glase-štvljenih koža jest odležavanje tokom 2–7 dana u tamnim prostorijama na 20 °C i uz relativnu vlažnost zraka ~70%. Kromno štvljene kože moraju za razvlačenje sadržavati nešto više vode, pa se zbog toga prije razvlačenja ulažu u jednolično vlažnu piljevinu (28–35% vode).

Vlaženje koža može se postići i kratkim potapanjem koža u vodu (40–60 °C) ili prskanjem vodom. Nakon toga se kože ostave pokrivene na hrpi 1–2 dana u toploj prostoriji.

Dosušivanje. Budući da su kože prije razvlačenja bile navlažene, obično ih je poslije te mehaničke obrade potrebno ponovno jednolično osušiti do približnog sadržaja vlage gotovih koža (14–18%). To dosušivanje nastoji se izvesti tako da kože ujedno postignu što veću površinu, postanu potpuno ravne te da se izjednači istezljivost dijelova rahle i guste građe. Danas se kože napinju na ploče od perforiranog lima žabicama po cijelom obodu u razmacima od 8–12 cm. Napete kože suše se u komornoj sušari tokom 2–4 sata pod blagim uvjetima (40–60 °C). Napinjanje koža ne smije biti prejako niti sušenje

prebrzo, jer se dobivaju tvrde i prazne kože velikih slabina, a lice je sklonu odvajanju.

U posljednje vrijeme često se dosušivanje napetih koža, nekih vrsta, poslije razvlačenja zamjenjuje kratkim sušenjem (30–60 s) u vakuumskim sušarama pri 70–80 °C. Time se uz znatne uštede na radu i vremenu postiže i glada površina koža, što olakšava dogotavljanje lica.

Mehaničke obrade suhih uštavljenih koža

Nakon sušenja kože su obično tvrde, neravne površine i s nepoželjnim svojstvima površinskog sloja, pa je te nedostatke potrebno prije dogotavljanja lica ukloniti mehaničkom obradom suhih uštavljenih koža: bijeljenjem, skidanjem lica, razvlačenjem, obrezivanjem, brušenjem, otprašivanjem i poliranjem.

Bijeljenje (blansiranje) je obrada mesne strane suhih biljno štvljenih koža za razliku od istovrsne obrade struganja kromnih koža u vlažnom stanju. Svrha je čišćenje mesne strane i ujednačivanje debljine biljno štvljenih koža, a provodi se danas samo strojno. Strojevi za blansiranje razlikuju se od strojeva za struganje što imaju gotovo dvostruki broj noževa i više okretaja, te što su noževi spiralno zavijeni samo u jednom smjeru.

Skidanje lica (bufanje) obavlja se finim rezanjem oštećenog ili neuglednog lica biljno štvljenih koža. Postupak odgovara brušenju kromnih koža, a provodi se strojevima za bijeljenje. Nakon skidanja lica biljno štvljene kože imaju ljepši izgled, ne naginju naprskavanju, a poboljšava im se sposobnost prijanjanja sredstava za dogotavljanje.

Razvlačenje (štolanje) provodi se obično nakon sušenja i vlaženja sa svrhom da tvrde osušene kože postanu meke, gipke i istezljive. Tom se mehaničkom obradom, osim toga, otvara zasušeno lice, tako da bolje prima sredstva za dogotavljanje, uklanjaju se nabori i ponovno povećava sušenjem smanjena površina koža.

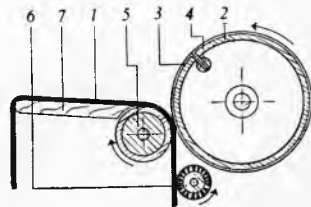
Razvlačenjem se kože podvrgavaju veoma jakim mehaničkim deformacijama valovitog savijanja i istezanja. Time se vlakna kožnog tkiva, slijepljena sušenjem, ponovno razdvajaju i usmjeravaju. Najbolji učinak postiže se dvokratnim razvlačenjem nešto slabijeg intenziteta s međuoležavanjem koža preko noći. Razvlačenje se danas provodi samo strojno.

Učinak razvlačenja može se postići i valjanjem slabo ovlaženih koža na suho (tzv. lupanje) u rotacijskim bačvama s više okretaja. Taj se postupak primjenjuje u proizvodnji odjevnih i rukavičarskih, a naročito velutiranih koža.

Obrezivanje suhih uštavljenih koža provodi se da bi se uklonili suvišni dijelovi i da bi kože dobile konačni oblik. Obrezivanjem se uštedeju sredstva za dogotavljanje lica. Postupak je potrebno provesti veoma brižljivo, jer mogu nastati nepotrebni gubici površine koža. Obrezuje se pretežno ručno, iako postoje i kružni noževi na električni ili pneumatski pogon.

Brušenje se provodi u proizvodnji gotovo svih vrsta koža da bi se uljepšao izgled mesne strane. Brušenje, naime, veoma mnogo utječe na izgled i kakvoću vlaknatih (velutiranih) gotovih koža, kao što su velur, hunting, nubuk i velutirani cjepanici. Osim toga, brušenje ima veće značenje i u proizvodnji koža s umjetnim licem (npr. brušeni govodi boks), jer se tom obradom skida lice radi uklanjanja naročito plicih oštećenja.

Sl. 18. Princip rada stroja za brušenje koža. 1 koža, 2 valjak za brušenje, 3 brusni papir, 4 uređaj za napinjanje papira, 5 tlačni valjak, 6 valjak s četkama, 7 podložni stol



Koža se brusi na strojevima (sl. 18) kojima je radni valjak obložen brusnim papirom te veoma brzo rotira, a potrebno je da pri tom i oscilira.

Meke, sitne rukavičarske kože i krzna bruse se većim brusnim kamenom koji ima oblik pupčasto zaobljenog valjka, a koji se za vrijeme okretanja kože ručno pritiskuje kožnim jastučićem ili mekom četkom. Takvom se obradom (tzv. *doliranjem*) vlažne kože postižu fina, kratka vlakna obrađenih strana kože.

Otprašivanjem se s kože uklanja prah kožnih čestica nastao brušenjem. Taj bi prah inače otežavao dogotavljanje lica i smetao kod upotrebe izrađenih kožnih predmeta. Obrada se provodi strojevima na valjke sa spiralno poredanim četkama ili strojevima za otpuhivanje komprimiranim zrakom, eventualno u kombinaciji s četkanjem.

Poliranjem se učvršćuje i izgladjuje grubo ili oštećeno lice, pretežno kromnih kože. Provodi se obično strojem za brušenje male radne širine, glatkom poledinom preokrenutog brusnog papira ili valjkom od glatkog kamena guste strukture.

Dogotavljanje lica

Dogotavljanje lica, ili dogotavljanje u užem smislu, obuhvaća oplemenjivanje vanjske površine ušavljenih i mehaničkim obradama priređenih suhih kože. Provodi se nanošenjem na lice, ponekad i na mesnu stranu, različitih sredstava u obliku tankih slojeva koji obično zatim stvaraju finu opnu (film). Opna prijanja pretežno adhezijom i utvrđuje se mehanički zalaženjem u međuvlaknate prostore kožnog tkiva po cijeloj površini kože. Svrha je tih postupaka raznolika, kao što su zaštita gotove kože prema vanjskim utjecajima, poboljšanje nekih njenih fizikalnih svojstava, te dotjerivanje radi uljepšavanja izgleda i zadovoljenja modnih zahtjeva.

Prema vrsti dogotavljanja lica mora se donekle prilagoditi provođenje prethodnih obrada kože.

Dogotavljanje lica može se razvrstati na ispiranje, apretiranje, pokrívno bojenje i lakiranje kože. U tu skupinu obrada ubraja se i ispiranje lica kože, kao priprema za dogotavljanje.

Ispiranje lica obavlja se prije dogotavljanja, osobito u proizvodnji kromnih kože, radi uklanjanja masnoća i drugih nečistoća. To je naročito potrebno kod dogotavljanja vodenim otopinama (kazeinsko i polimerizacijsko dogotavljanje) koje same ne mogu otpati masnoće. Takvom obradom poboljšava se prijanjanje na kožu osnovnih slojeva pri dogotavljanju lica.

Za ispiranje lica upotrebljavaju se različita sredstva, kao npr. organska otapala, sredstva za kvašenje, smjesa alkohola i amonijaka te mliječna kiselina.

Postoje i posebni pripravci, pretežno za poboljšanje sposobnosti upijanja kromno i biljno štavljenih kože prije nanošenja prvog dogotovnog sloja.

Ispiranje se provodi ručno trljanjem lica kože, rasprostrtih na stolu sa staklenom pločom, pomoću četke od pliša ili meke krpe nakvašene podesnom otopinom. Kože je nakon ispiranja lica potrebno ponovno osušiti.

Apretiranje. Pojam apreture za kože danas nije točno određen, jer se pod tim nazivom može obuhvatiti svako sredstvo koje se nanosi na lice ili mesnu stranu kože, dakle i pokrívna bojila i lakovi. Stoga bi se pod apreturom u užem smislu mogla obuhvatiti sredstva koja služe za oplemenjivanje površine kože, a ne sadrže bojila niti vezivnih sredstava koja bi stvarala cjelovite opne, već su više amorfnih svojstava.

Obrada kože takvim apreturama danas se manje primjenjuje, pretežno za dogotavljanje biljno štavljenih kože. Te se apreture mogu prirediti na osnovi masnoća, voskova, bjelancovina, prirodnih smola te biljnih sluzi.

Apreture se nanose na kože pretežno ručno spužvom, četkom ili alatom presvučenim plišem, te prskanjem. Obično se upotrebljavaju hladne, osim apretura iz sluzi. Naneseni sloj treba biti tanak, da se ne pokrije prirodni izgled lica i ne dobije mutan izgled. Nakon nanošenja apreture kože nemaju dovoljan sjaj, pa ih je za izbijanje sjaja potrebno mehanički obraditi na podesan način (laštenje, glačanje, sjajenje).

Dogotavljanje kromnih velutiranih te mesnih strana drugih vrsta kože provodi se također neobojenim posebnim sredstvima. Vlaknata površina velutiranih kože obrađuje se radi poboljšanja

otpornosti prema vodi (hidrofobnim sredstvima), povišenja živosti boje (listerima) ili vezivanja čestica kožne prašine (polimerizacijama). Pri obradi mesne strane nastoji se postići u prvom redu zaglađivanje vlaknate površine.

Pokrívno bojenje danas je najvažniji postupak dogotavljanja lica kože. Budući da utječe na kakvoću i poboljšanje sortimana gotovih kože, pokrívno bojenje ima veliko značenje za ekonomičnost kožarske proizvodnje. Stoga se razvilo mnogo postupaka uz primjenu veoma raznovrsnih sredstava, pa su uz mogućnost kombinacija načini pokrívnog bojenja gotovo neiscrpni.

Pokrívna bojila su pripravci koji u nekom otapalu sadrže pretežno koloidne otopine podesnih vezivnih sredstava i obojene, većinom netopljive i neprozirne sastojine, te određena pomoćna sredstva. Pokrívna bojila ne služe za bojenje kožnog tkiva kemijskim vezanjem, kao bojila za osnovno bojenje, već premazivanjem, pri čemu daju kožama obojeni izgled. Dok nakon osnovnog bojenja ostaju vidljive sve pojedinosti, pa i pogreške lica, nakon pokrívnog bojenja nastale pokrivne opne su neprozirne, uglavnom zbog djelovanja obojenih sastojina.

Nakon nanošenja pokrívniha boja na površinu kože vezivna sredstva poslije sušenja stvaraju finu opnu (film) učvršćenu na kožnom tkivu. Svojstva opne u prvom redu ovise o primijenjenom vezivnom sredstvu.

Kao otapalo upotrebljava se voda, a kad to nije moguće, neko organsko otapalo.

Kao obojene sastojine za priređivanje pokrívniha bojila upotrebljavaju se pretežno različiti anorganski pigmenti, kao fino samljevene, dispergirane netopljive obojene čestice metalnih spojeva. Primjenjuju se i organski pigmenti, koji mogu biti ili netopljive organske boje ili obojeni lakovi, tj. u vodi topljiva bojila istaložena na neki fino usitnjeni netopljivi supstrat.

Vrste dogotavljanja prema vezivnom sredstvu. Prema glavnom sredstvu za stvaranje dogotovne opne lica, danas se razlikuje kazeinsko, polimerizacijsko, nitrocelulozno (kolodijsko) i poliuretansko dogotavljanje kože.

Za dogotavljanje lica obično se ne primjenjuje jedno vezivno sredstvo, već pretežno u kombinaciji s nekim drugim kojim se poboljšavaju određeni nedostaci. Takve se kombinacije mogu provesti u jednom sloju ako se odgovarajući pripravci mogu miješati, ili tako da se pojedini slojevi priređuju od jednoga, a zatim od drugog sredstva ako se njihovi pripravci ne mogu miješati ili ako je to inače podesnije.

Za kazeinsko dogotavljanje kao vezivno sredstvo primjenjuje se obično prirodni mliječni kazein, otopljen u vodi s dodatkom boraksa ili amonijaka.

Prikladne otopine za dogotavljanje pripremaju se danas gotovo samo miješanjem industrijskih pripravaka kazeina s pripravicima disperzija pigmenata uz razrjeđivanje vodom. Pripravci kazeina posebno su meko podesni (tzv. kazeinski sjaj ili top), a disperzije pigmenata mogu sadržavati i kazein (tzv. kazeinske boje), ili su bez vezivnog sredstva i koncentriranije (tzv. beskazeinske boje). Kazeinski sjaj sadrži obično još i manje količine različitih dodataka, kao što su sredstva za povišenje sjaja (jajni ili krvni albumin, želatina, šelak, tragan, voskovi) i omekšivači (sulfatirana ulja, npr. tursko crveno ulje i polialkoholi, npr. glicerol). Budući da kazein podliježe razgradnji mikroorganizmima, svi pripravci sadrže i sredstva za dezinfekciju (fenol, natrij-fluorid, nitrobenzol).

Opne koje kazeinska sredstva sušenjem stvaraju na površini kože, lako bubre djelovanjem vode, pa ih je potrebno otvrdnuti (fiksirati). To se provodi obično otopinom formaldehida ili posebnim kationskim pripravcima koji sadrže kromne soli. Učinak toga kationskog sredstva na anionsko vezivo veoma je velik, ali se zbog obojenosti ne može upotrijebiti za svijetle nijanse.

Kazeinsko dogotavljanje odlikuje se sjajem, živim bojama i prozirnošću, koja odražava prirodnu sliku lica. Stoga najmanje utječe na izgled i opip kože, pa se primjenjuje u proizvodnji visokovrijednih vrsta gotovih kože (npr. boks s licem, ševro). Kazeinska opna je nakupina mikroznatih čestica koja potrebnu homogenost, a time i glatkoću, sjaj i prozirnost, dobiva tek djelovanjem pritiska i topline pri laštenju (dogotavljanje laštenjem) za koje je osobito podesna. Kazeinske

opne odlikuju se dobrom otpornošću na suho trljanje, a dovoljnom na mokro, dobrom postojanošću na aceton i svjetlost, veoma dobro podnose povišene temperature (do 150 °C), ali su jako osjetljive na alkalije i znoj.

Kazeinske boje i pripadni pripravci dolaze na tržište u obliku tijesta ili praha.

Za *polimerizacijsko dogotavljanje* kao vezivno sredstvo služe različiti sintetski polimerizati na osnovi akrilata ili butadiena (tzv. binderi). Veziva na osnovi akrilata jesu kopolimerizati, pretežno građeni od etil-estera i butil-estera akrilne i metakrilne kiseline.

Posebna svojstva tih veziva dobivaju se ugradnjom različitih drugih monomera (stirol, akrilnitril, butadien, vinilacetat). Veziva na osnovi butadiena jesu kopolimerizati pretežno butadiena, a mogu sadržavati još stirena, akrilnitrila, pa i estera metakrilne kiseline.

Navedena sintetska vezivna sredstva mogu se, za razliku od kazeina i nitroceluloze, proizvesti kombiniranjem monomera različite tvrdoće i elasticiteta, pa obično nije potrebno dodavanje omekšivača. Moguća je i djelomična primjena veziva koja sadrže reaktivne skupine (npr. karboksilne), kojima se pri sušenju mrežasto povezuju i međusobno i s podloznom kožnim tkivom preko kromnih kompleksa. Time se može polučiti dogotovna opna velike otpornosti prema vlazi.

Polimerizati se primjenjuju, kao i kazein, u obliku disperzija u vodi (tzv. vodenog dogotavljanja). Radne otopine priređuju se tako da se gotovim disperzijama polimerizata dodaju pripravci pigmenata (s kazeinom, na osnovi emulzija nitroceluloze ili bez vezivnih sredstava) uz razrjeđivanje vodom. Disperzije polimerizata sadrže uvijek emulgatore anionskog ili neionogenog karaktera, a po potrebi i dodatke drugih sredstava za postizanje posebnih učinaka (npr. ubrzivači sušenja, omekšivači, penetratori, sredstva za matiranje, poboljšanje opipa i podešavanje viskoznosti).

Polimerizati imaju danas veliko značenje u dogotavljanju koža, a podesni su za priređivanje vezivnih temelja i pokrivnih slojeva dogotavljanja, posebno u dogotavljanju brušenih koža. Sami daju izgled umjetne kože, gumasta opipa, pa se najčešće, naročito u pokrivnim slojevima, primjenjuju u kombinacijama s kazeinskim pripravcima. Takvim postupkom postižu se uz prirodni izgled i podesnija svojstva dogotovljenih koža nego npr. dogotavljanjem sredstvima na osnovi nitroceluloze, koje je zbog toga gotovo potpuno potisnuto iz prakse. Polimerizati se ne mogu miješati s nitroceluloznim pripravcima, ali mogu s vodenim disperzijama poliuretana. Kao završni sloj (sjaj, apretura) polimerizacijskih dogotavljanja često se uz kazeinska sredstva upotrebljavaju vodene emulzije nitroceluloze, a u posljednje vrijeme i disperzije poliuretana.

Polimerizati i u smjesi s kazeinskim sredstvima polučuju opne dobrih mehaničkih svojstava i dobre pokrivne moći, otporne na suho i mokro trljanje, pri čemu zadržavaju donekle prirodan izgled i opip. Postojanost na svjetlost je također dovoljna, ali je osrednja na djelovanje acetona i povišene temperature (do 80 °C). Polimerizacijske opne ne mogu se laštiti jer su termoplastične. Međutim, dovoljan se sjaj postiže glačanjem, iako kože pri tom postaju nešto tvrde.

Za *nitrocelulozno (kolodijsko) dogotavljanje* kao vezivno sredstvo služe srednjeviskozni i viskoviskozni tipovi nitroceluloze. Budući da nisu topljivi u vodi, priređuju se kao bezbojne otopine u organskim otapalima (nitrocelulozni lak ili sjaj), a dodatkom pigmenata dobivaju se tzv. nitrocelulozna bojila. Nitrocelulozna bojila i lakovi sadrže uz organska otapala (obično kombinacije estera ili ketona niskoga, srednjega i visokog vrelišta) još i prema primijenjenim otapalima pažljivo izabrane razrjeđivače (alkoholi ili aromatski ugljikovodici), a zbog krhkosti nitroceluloznih opni potrebni su i dodaci omekšivača (esteri ftalne kiseline, ricinusovo ulje). Dodatkom sredstava za matiranje (na osnovi netopljivih pripravaka voskova, umjetnih smola ili silicijske kiseline) može se postići svako poželjno smanjenje, inače dosta visokog sjaja nitroceluloznih opni.

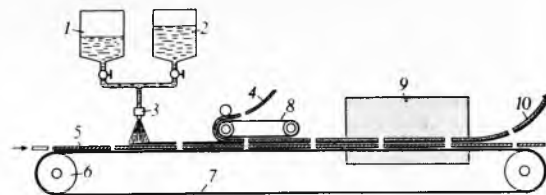
Dogotavljanje uz primjenu samo nitroceluloze kao veziva u svim slojevima danas se rijetko provodi.

Nitroceluloza daje potpuno homogene opne visokog sjaja, otporne na suho i mokro trljanje, postojane na alkalije, povišene temperature i na svjetlost, ali jako osjetljive na organska otapala. Osim toga, gubi se donekle prirodni izgled i opip koža, a opne starenjem naginju krhkosti.

Osim navedenih pripravaka nitroceluloze u organskim otapalima, dosta se upotrebljavaju i njihove emulzije koje, doduše, sadrže organskih otapala, ali se dalje mogu razrjeđivati i vodom. Zbog toga je rad nitroceluloznim emulzijskim pripravcima jeftiniji i fiziološki manje štetan, uz manju opasnost od požara. Priređuju se s malo organskih otapala koja se miješaju s vodom (npr. amilacetat, metilcikloheksanon, butilalkohol) uz dodatak emulgatora i zaštitnih koloida. Primjenjuju se najčešće za priređivanje završnog sloja pri dogotavljanju lica drugim sredstvima.

Za *poliuretansko dogotavljanje* kao vezivno sredstvo ne služe čisti poliuretani, već posebni poliadiციjski spojevi nastali ugradnjom drugih tvari u njihove lance, od kojih im jedni daju mekša svojstva (tzv. meki segmenti od polietera ili poliesterata), a drugi ih učvršćuju (tzv. tvrdi segmenti od polizocijanata i sredstava za produženje osnovnih lanaca). Variranjem vrsti i količina pojedinih komponenata dobivaju se proizvodi gotovo svake tvrdoće i elasticiteta.

Poliuretansko dogotavljanje koža provodi se danas u osnovi na tri načina. Prvi način sastoji se u oblaganju lica koža lijepljenjem tankih poliuretanskih folija (tzv. kaširanje), a zapravo se ne može ubrojiti u pravo dogotavljanje lica. Drugi, reaktivni način s malo otapala primjenjuje se npr. u preradbi cjepanika. Tada se na kožu nanosi smjesa reaktivnih izocijanatnih prepolimera i očvršćivača priredena u stehiometrijskom odnosu neposredno pred prskanje. Naneseni sloj ostavi se na kožama da izreagira i očvrstne. Takva smjesa direktno se nanosi na kožu ili pomoću matrica (sl. 19) koje su prethodno priredene s otiskom negativne slike bilo koje izabrane prirodne kože koja se želi dati koži u dogotavljanju. Treći način poliuretanskog dogotavljanja provodi se njihovim otopinama, a ima najveću primjenu. Provodi se trima različitim postupcima: postupak s dvije komponente, postupak s jednom komponentom i postupak s disperzijama.



Sl. 19. Princip poliuretanskog dogotavljanja reaktivnim prepolimerima (postupak Levacast) s malo otapala. 1 otopina očvršćivača, 2 izocijanatni prepolimer, 3 miješalica, 4 koža, 5 matrica ili razvodni papir, 6 valjci transportera, 7 beskrajna traka transportera, 8 tlačna beskrajna traka, 9 tunelska sušara, 10 dogotovljena koža

Poliuretansko dogotavljanje otopinama postupkom s dvije komponente provodi se danas u velikom opsegu u proizvodnji lakiranih koža. Kože se prethodno impregniraju, po potrebi se utiskuje lice i nakon toga se prskanjem nanose srednji pigmentirani slojevi, a zatim se prska bez zraka ili polijeva deblji sloj reaktivne smjese poliuretanskog laka. Ta se smjesa priređuje iz otopina dviju osnovnih tvari (prva, tzv. lak, sadrži polietera ili poliester s hidroksilnim skupinama, a druga, tzv. očvršćivač, izocijanate) u stehiometrijskom odnosu uz dodatak posebnog razrjeđivača. Primijenjeni razrjeđivač ne smije sadržavati ni vode ni alkohola, jer bi te nečistoće reagirale s izocijanatima i tako poremetile potreban odnos prema polialkoholima. Postupkom se dobivaju lakirane kože visokog sjaja i veoma elastičnog i otpornog filma.

Postupak s dvije komponente, osim za proizvodnju lakiranih koža, služi i za priređivanje tankog završnog sloja (sjaj, apretura) bilo kojim sredstvima prethodno dogotavljanja koža. Tako obrađene kože lako se neguju, jer na poliuretanski završni sloj ne prljanaju prljavština ili masnoća, veoma je elas-

tičan, otporan na trljanje, udarce i grebanje, a starenjem ne postaje lomljiv. Postupak se primjenjuje stoga u prvom redu za proizvodnju koža na koje se postavljaju visoki zahtjevi s obzirom na izdržljivost i trajnost.

Poliuretansko dogotavljanje postupkom s jednom komponentom provodi se nanošenjem prethodno priređenih otopina već izreagiranih poliuretana u tzv. mekim organskim otapalima (npr. toluen, izopropanol, metiletilketon), pa na koži nema više nikakvih reakcija. Postupak se primjenjuje obično za priređivanje završnog sloja dogotavljanja (sjaj, apretura). Daje čvrste i elastične opne, nešto slabijih fizikalnih svojstava od onih dobivenih postupkom s dvije komponente, ali je postupak puno jednostavniji.

Dogotavljanje disperzijama poliuretana najnoviji je postupak. Pripravci mogu imati anionski, kationski ili neionogeni karakter, a prednost im je što se razrjeđuju vodom. Primjenjuju se u prvom redu za vezivne temelje a i za završni sloj. Smjese tih pripravaka s otopinama poliuretana u organskim otapalima, uz dodatak topljivih bojila bez pigmenta, imaju dobru sposobnost pokrivanja pogrešaka lica uz zadržavanje prirodnog izgleda (tzv. naturlook) koža.

Dogotavljanje prema učinku pokrivanja. Podesnim načinom rada i primjenom pogodnih sredstava mogu se dogotavljanjem postići različiti učinci s obzirom na pokrivanje prirodnog lica koža, od potpuno providnih (tzv. anilinsko dogotavljanje) preko više-manje prozirnih (tzv. semianilinsko dogotavljanje) i sasvim pokrivaćućih (pokrivno dogotavljanje i lakiranje) do nanošenja pokrivnog sloja umjetnog lica kojim se imitira uklonjeno prirodno lice koža (dogotavljanje umjetnog lica i kaširanje, tj. lijepljenje na kože tankih folija plastičnih masa). Danas postoji tendencija povratka prirodnom izgledu gotovih koža. Stoga se kože ljepšeg i manje oštećenog lica dogotavljaju što prozirnijim dogotovnim pripravcima.

Anilinsko dogotavljanje obavlja se na zasićeno sintetskim (tzv. anilinskim) bojilima obojenim kožama s punim licem bez ikakva brušenja, finim slojevima sredstava koja daju providne opne. Završni sloj takva dogotavljanja potpuno je providan i priređuje se najčešće na osnovi kazeinskih te emulzijskih nitroceluloznih i poliuretanskih sredstava.

Semianilinsko dogotavljanje provodi se također na zasićenim osnovno obojenim kožama nešto slabije kakvoće ili grubljeg lica, koje je eventualno lagano brušeno radi uklanjanja manjih pogrešaka i ujednačenja izgleda. Vezivnim sredstvima mogu se u osnovnim slojevima dodati manje količine pokrivnih pigmenta. Nakon toga nanose se pripravci, s dodatkom topljivih bojila ili lazurnih pigmenta, koji koži daju izgled sličan kao pri anilinskom dogotavljanju. Na kraju se nanosi završni providni sloj.

Dogotavljanje pokrivanjem. Za dogotavljanje pokrivanjem kože se mogu jače brusiti, a nanosi vezivnih sredstava sadrže relativno veliku količinu pokrivnih pigmenta, dok je završni sloj pretežno providan. Pri dogotavljanju nanošenjem umjetnog lica potpuno se, obično brušenjem, uklanja prirodno lice ili se dogotavljaju kože bez lica (cjepanici), pri čemu se na kože nanose deblji kompaktniji slojevi veoma pigmentiranih vezivnih sredstava. Radi vjernijeg oponašanja, često se, obično u prvi pokrivni sloj, utiskuje slika prirodnog lica neke vrste koža. U takvo dogotavljanje može se ubrojiti postupak kaširanja, koji se sastoji u lijepljenju tankih glatkih folija ili folija s uzorcima različitih plastičnih masa. Kaširaju se danas samo cjepanici.

Izgradnja pokrivnih opni. S obzirom na brojne i visoke zahtjeve, najpodesnija svojstva pokrivne opne ne mogu se postići njenim nanošenjem na površinu koža odjednom, već je potrebno da se izrađuje postepeno u više veoma tankih slojeva. Svaki od tih slojeva preuzima uz općenite i neki posebni zadatak, kojemu se prilagođava i njegov sastav. Pri tom se suši svaki sloj prije sljedećeg nanošenja, a neki se slojevi glačaju ili utiskuju.

U pokrivnom dogotavljanju lica razlikuju se četiri vrste slojeva, i to impregnirajući sloj, vezivni temelj, srednji pigmentirani slojevi (pokrivni slojevi, egalizirajući slojevi) i gornji završni sloj (sjaj, top, apretura u širem smislu). Općenito se ti

slojevi izrađuju tako da donji ostanu mekani i istezljivi, a gornji u postepenom prijelazu sve tvrdi. Pri tom je također potrebno paziti da je između slojeva koji se nalaze u neposrednom doticaju visoka adhezija. To je obično uvijek kad između njih postoji srodnost u sastavu vezivnih sredstava, pa je, kad se sastav mijenja, potrebno u sljedeći sloj staviti djelomično i vezivo prethodnog sloja.

Vezivni temelj je obično mekši sloj koji ima zadatak da zatvori površinu koža, pa tako smanjuje i ujednačuje njenu moć upijanja i sprečava predboko prodiranje većih količina idućih nanosa u kožno tkivo (naročito u proizvodnji brušenih koža). Dalji zadaci tog sloja su da spriječi migriranje nekih sastojina gornjih slojeva u kožno tkivo (npr. omekšivača iz nitroceluloznih opni), te da se učvrsti u kožno tkivo i time izgradi podlogu za iduće slojeve. Već prema svrsi, u određenom slučaju vezivni temelji mogu biti bezbojni ili pigmentirani da bi se pokrila površina koža ili samo ujednačilo njihovo osnovno obojenje. Po potrebi dodaju im se i druga sredstva za postizanje određenih učinaka (emulgatori, sredstva za razlijevanje, penetratori, ugušćivači). Vezivni temelj nanosi se na kožu ručno ili strojem s četkama u 1-2 navrata.

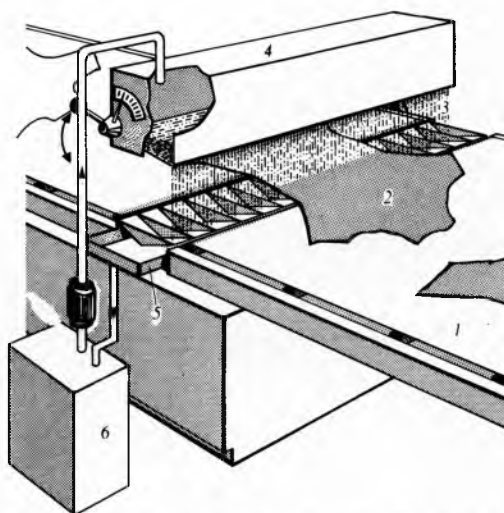
Pokrivni slojevi provode se otopinama u osnovi sličnog sastava kao vezivni temelji, samo su obično jače pigmentirani i moraju biti nešto tvrdi, biranjem tvrdih veziva ili smanjivanjem količine omekšivača. Uz vezivna sredstva i pigmente, koji za postizanje potrebnog učinka moraju biti veoma dobro dispergirani, te otopine sadrže obično i mnoge druge dodatke, već prema primijenjenom vezivu i svrsi upotrebe (emulgatori, plastifikatori, omekšivači, regulatori polimerizacije). Pokrivnim otopinama obično se posvema ujednačuje boja površine kože, daje odlučujući utjecaj na njihov sjaj i opip te se po potrebi postižu posebni modni efekti. Nanose se na kožu obično prskanjem u 2-3 navrata.

Završni sloj (apretura u užem smislu, sjaj, top) zadnji je fini i obično najtvrdi nanos pri dogotavljanju lica, kojemu je zadatak dati koži poželjni sjaj i opip površine te je zaštititi od različitih vanjskih utjecaja tokom dalje prerade i upotrebe. Obično su bezbojni, osim za neke posebne svrhe (kod tamnih koža za sprečavanje sivila ili za polučivanje dvobojnih efekata). Starije su završne apreture na osnovi kazeina, a potrebno ih je na koži fiksirati (otvrdnuti) obično formalinom. Danas se sve više priređuju završne apreture od nitroceluloze u emulziji ili od poliuretana.

Nanošenje dogotovnih otopina. Osim pravilnog sastava pojedinih radnih otopina, pri dogotavljanju je važan i način njihova nanošenja na kožu, koji se može izvršiti premazivanjem, polijevanjem i prskanjem.

Premazuje se još uvijek pretežno ručno, četkom ili alatom presvučenim plišem. Kad je postupak polumehaniziran, ručni rad se ubrzava transportom koža na beskrajnoj traci na kojoj se premazuje. Postoje, međutim, i strojevi na valjke s četkama te novije konstrukcije strojeva za premazivanje s više pokretnih dasčica presvučenih plišem (Rotana), koji oponašaju ručni rad.

Ručnim premazivanjem može se postići poželjna ujednačenost raspodjele otopina po površini koža, a pojedini njihovi dijelovi, naročito rahli, mogu se posebno obraditi. Premazivanje je naročito podesno za nanošenje temeljnih slojeva, jer se uz to mogu nanositi potrebne veće količine otopine na površinu koža.



Sl. 20. Princip apretiranja koža polijevanjem. 1 beskrajna traka, 2 koža, 3 zavjesa viskozne otopine za apretiranje, 4 spremnik radne otopine s uređajem za podešavanje ispusta, 5 prihvatna posuda za neiskorištenu radnu otopinu, 6 uređaji za povrat neiskorištenog sredstva

Nanošenje dogotovne otopine *polijevanjem* provodi se strojem (sl. 20), sličnim strojevima za lakiranje u drvnoj industriji. Kroz taj stroj kože se transportiraju na beskrajnoj traci, pri čemu dospijevaju pod neprekinutu zavjesu radne otopine. Nakon polijeivanja kože na beskonačnoj traci prolaze tunelom za sušenje.

Strojem za polijevanje postiže se velika proizvodnost, a recirkulacijom otopine izlivena pokraj kože i ekonomičnost. Osim toga, količina otopine koja se nanosi na površinu kože može se točno regulirati. Postupak je prikladan za nanošenje debljih slojeva, pa se provodi naročito za impregniranje lica, nanošenje vezivnih temelja i dogotavljanje brušenog boksa. U posljednje vrijeme primjenjuje se i za apretiranje emulzijama nitroceluloze.



Sl. 21. Automat za apretiranje kože prskanjem

Nanošenje dogotovnih otopina *prskanjem* provodi se u manjim pogonima ručno ličilačkim pištoljem, a u većim automatima (sl. 21). U automatima se nanose dogotovne tekućine s više raspršivača na kože, koje se ispod njih pokreću na beskrajnoj žičanoj traci. Na njih je obično priključena i tunnelska sušara kojom prolaze preprskane kože. U posljednje vrijeme često se na tunnelske sušare beskonačnim trakama nadovezuju protočni strojevi za glačanje i na kraju i uređaj za slaganje kože.

Prskanje se primjenjuje pretežno za nanošenje na kožu po krivinih slojeva i apretura.

Posebni učinci dogotavljanja lica. Nekim uređajima ili postupcima mogu se postići posebni efekti dogotavljanja, u prvom redu da se zadovolji moda.

Podesnim provođenjem *prskanja*, npr., kratkim izmjenama pritiska postiže se obojenje površine kože u različitim nijansama (efekt oblaka), a kosim usmjeravanjem prskanja naglašava se slika lica kože.

Tamponiranje je nanošenje otopine boje krpom, u prvom redu na izbočine kože s utisnutim licem, čime se postižu dvo-bojni efekti. Za nanošenje pokrivnih boja mogu se primijeniti i strojevi za tiskanje s ugraviranim valjcima, kojima se mogu istodobno postići određeni efekti.

Antik-efekt postiže se tako da se živo obojena koža s utisnutim licem prska tamnom nitroceluloznom bojom. Nakon toga se rotirajućim pustom skine nitrocelulozna boja s uzvisina lica tako da se na tim mjestima pojavljuje donje obojenje. **Krackle-efekt** postiže se tako da se na površinu kože nanese tvrdi sloj polimerizata, a zatim utiskuje lice. Valjanjem tih kože u rotacijskoj bačvi naprskava sloj polimerizata na mjestima utiska.

Lakiranje je postupak kojim se na lice kože nanosi veoma sjajna dogotovna opna, zrcalnog izgleda. Lakiraju se gotovo samo kromno štavljene kože priređene tako da su što manje istezljive.

Sve donedavna za priređivanje laka za kože upotrebljavalo se pretežno pročišćeno laneno ulje. Oksidacijom kisikom iz zraka, koja se ubrzavala zagrijavanjem i dodatkom odgovarajućih katalizatora (tzv. sikativa), uz dodatak pigmenta i nekih drugih pomoćnih sredstava, na kožama se kompliciranim i osjetljivim, razmjerno dugotrajnim postupcima stvarao sloj laka dobrih svojstava. Manje vrijedne lakirane kože priređivale su se jednostavnim postupkom na osnovi nitroceluloze.

Uvođenjem poliuretana (Bayer, 1954) proizvodnja lakiranih kože je potpuno izmijenjena, pa se dotadašnji postupci više ne primjenjuju.

Za lakiranje poliuretanima nije potrebna posebna priprava kože. Postupak dopušta upotrebu kože s oštećenim licem, pa se najviše u tu svrhu prerađuju brušene kože, što je podesno i za učvršćenje donjeg dogotovnog sloja. Pri tom je potrebno posve ukloniti s lica prašinu od brušenja, a mesnu stranu fiksirati podesnom apreturom.

Postupak lakiranja poliuretanima odgovara opisanom postupku poliuretanskog dogotavljanja otopinama s dvije komponente.

Poliuretanski lak veoma dobro prijanja na kožno tkivo, izvanredno je elastičan te otporan na kemijske i mehaničke učinke, ima veoma visok sjaj i lako se njeguje.

Završne mehaničke obrade. Tokom i poslije dogotavljanja lica potrebno je izvršiti još neke mehaničke obrade kože, pretežno radi poboljšavanja svojstava i davanja konačnog izgleda dogotovnoj opni.

Laštenje je mehanička obrada kojom se tlačenjem i trenjem zbija lice kože i nanese dogotovni slojevi. Time se postiže čvrsto i zatvoreno, jednolično glatko i veoma sjajno lice te življa boja, a time ljepši izgled kože.

Laštenje se provodi strojem (sl. 22) sa staklenim, ahatnim ili metalnim valjkom malih dimenzija, učvršćenim na polužnom sklopu i s uskim stolom obloženim kožnim remenom.



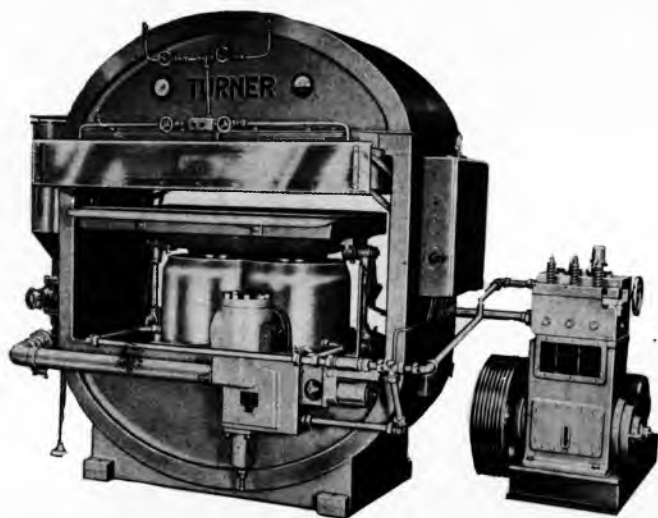
Sl. 22. Stroj za laštenje kože

Najbolji učinak laštenja postiže se ako se obavi u dva navrata, većim pritiskom nakon nanošenja srednjih slojeva dogotavljanja i manjim pritiskom nakon završnog apretiranja, uvijek nakon dobrog sušenja nanesenih dogotovnih slojeva. Veoma dobro se lašte kože tvrde dogotovljene kazeinskim, a donekle i nitroceluloznim sredstvima. Kože dogotovljene polimerizacijskim sredstvima ne mogu se laštiti, jer njihove dogotovne opne djelovanjem topline postaju plastične, pa se lijepe i trgaju. Također se ne mogu laštiti ni vrlo meke ili istezljive kože. Pretežno se danas lašte samo visoko kvalitetne kože kazeinskog dogotavljanja (teleći boks i ševro).

Glačanje je termička obrada uz pritisak okomit na površinu kože. Glačanjem se postiže ugađivanje nabora i poravnavanje cijelih kože, te zbijanje kožnog tkiva naročito rahlih dijelova. Ujedno se lice kože s dogotovnom opnom učvrsti i zgusne te dobije blagi sjaj. Glačanjem se završava i stvaranje dogotovne opne povezivanjem njenih slojeva međusobno i s kožnim tkivom.

Obrada glačanjem dobila je veliko značenje s primjenom termoplastičnih polimerizata za dogotavljanje, pri kojem je potrebna višekratna termička obrada uz pritisak, a laštenje nije

moguće. I pri primjeni svih ostalih načina dogotavljanja potrebno je barem završno glačanje kože. Korisno je glačati prije početka dogotavljanja lica u preradbi brušenih kože koje nisu sušene lijepljenjem. Uvijek je najpovoljnije glačati uz najviše moguće temperature, a što niži pritisak, kako bi se sačuvao što mekani i elastičniji opip kože.



Sl. 23. Tipična portalna preša za glačanje kože

Glačanje se danas izvodi gotovo samo strojevima dviju različitih konstrukcija. Starija njihova konstrukcija osniva se na stvaranju statičkog pritiska na velikoj površini kože, položene između dviju ploča, od kojih se gornja može zagrijavati. Takvim se postupkom glačaju veće kože premještajući ih dok su ploče razmaknute. Takvi su teži, mosni (sl. 23), i lakši, čeljusni strojevi s hidrauličkim pogonom. Temperatura, tlak i vrijeme obrade mogu se automatski podešavati. Budući da se glača velika površina, takav stroj mora imati veoma čvrstu konstrukciju. Takvi strojevi imaju razmjerno malu proizvodnost, što im je nedostatak.



Sl. 24. Tipična protočna preša za glačanje kože

Protočnim strojevima novije konstrukcije kože se glačaju između dva rotirajuća valjka. Gornji valjak se vrti na nepomičnim ležajevima i može se grijati, dok je udaljenost drugoga podesiva hidrauličkim uređajem. U takvu uređaju pritisak djeluje na malu površinu kože. Pomicanjem kože, pritisak se brzo prenosi preko cijele njene površine. Stroj stoga može biti znatno lakši, a omogućuje postizanje visoke proizvodnosti.

Utiskivanje lica naziva se postupak graviranja površine kože radi dobivanja proizvoljnog uzorka ili imitacije izgleda drugih vrsta kože. Postupak se obično provodi na hidrauličkim stro-

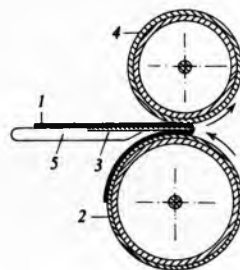
jevima za glačanje kojima su glatke ploče za tlačenje zamijenjene pločama s ugraviranim negativom uzorka.

Za utiskivanje lica potrebni su veći tlakovi i duže vrijeme učinka nego za glačanje. Stalnost otiska biljnih kože je dobra, a na kromnim kožama samo ako su došavljene biljnim i sintetskim štavilima.

Sjajenje (plišanje). Neke vrste rukavičarskih i veoma mekih odjevnih kože nije moguće podesno ni laštiti ni glačati. Za postizanje poželjnog svilenastog sjaja tih kože služi rotirajući valjak, obložen pustom i preko njega plišanom tkaninom. O taj valjak ručno se s pomoću četke ili jastučića laganim pritiskom obrađuje lice kože, prije naprašeno milovkom.

Lomljenje i provlačenje. Neke vrste, naročito biljno štavljenih gornjih kože nije moguće mehanički mekšati razvlačenjem poslije sušenja, jer bi naprskivale ili se čak lomile. Stoga se takve kože pri ručnoj obradi saviju na stolu, a pregib se uz pritisak alatom u obliku ispućene daščice tjera po cijeloj površini kože.

Obrada se, međutim, provodi gotovo samo strojevima (sl. 25) s dva plutom obložena valjka različitih promjera, položena jedan iznad drugoga tako da se međusobno dodiruju, i sa stolom koji na bridu usmjerenom prema valjcima ima tupi nož. Stol pomicanjem donosi položene kože okomito prema sastavu valjaka na udaljenost koja se može podešavati prema vrsti kože i poželjnom učinku. U radu gornji valjak pritiskuje preko noža savijenu kožu na mjestu pregiba a donji valjak služi kao podloga za pritisak i izvlači kožu iz stroja i time prisiljava da se oštri pregib pokreće po cijeloj njenoj površini.



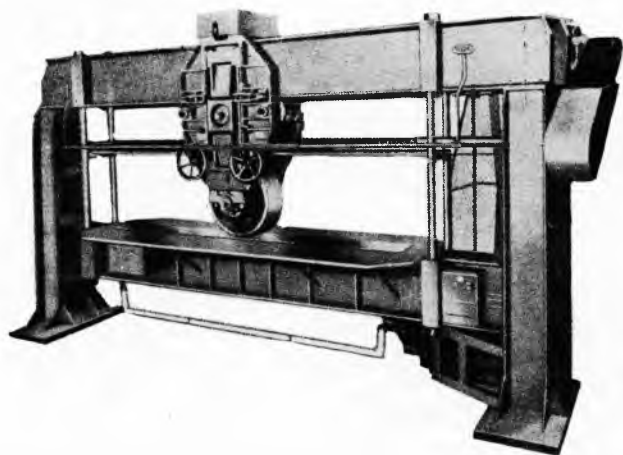
Sl. 25. Princip rada stroja za lomljenje i provlačenje. 1 koža, 2 donji valjak, 3 nož, 4 gornji valjak, 5 podložni stol

Ako se obrađuje tako da se lice kože nalazi okrenuto prema unutrašnjosti pregiba, tada je to lomljenje (krisplanje), a provlačenje je kad je lice okrenuto prema vani. Oba postupka su istovjetna s obzirom na učinak mekšanja kožnog tkiva, ali se veoma razlikuju po učinku na izgled lica kože. Dok provlačenjem lice i dogotovna opna ostaju glatki, lomljenjem se oni mreškaju. Ako se postupak ponovi, ali okomito na prvotni smjer pregibanja, mreškanje je četvrtasto (tzv. lice boksa). Opetovanjem postupka još dva puta pod kutom od 45° na prvobitne smjerove dobiva se mreškanje karakteristično za safijan kože. Osim dobivanja ukrasnog izgleda, lice se lomljenjem i učvršćuje te ne naginje odvajanju i naprskavanju. Međutim, postupak se danas rijetko provodi zbog toga što tržište ne zahtijeva takvu vrstu kože.

Zbijanje je posljednja obrada u proizvodnji teških biljno štavljenih, naročito đonskih kože. To je valjanje pod velikim opterećenjem (15–20 t). Zbijanjem se kožama povećava čvrstoća i krutost, te gustoća i površina, a smanjuje debljina (10–20%) i sposobnost upijanja vode. Osim toga, lice i mesna strana se zaglađuju i poprimaju sjaj, a kože izravnavaju, pri čemu ostaju malo koritasto izbočene licem prema vani. Učinak zbijanja veoma ovisi o sadržaju vlage obrađivanih kože (najpodesnije 16–18%).

Strojevi za zbijanje (sl. 26) imaju čvrsti čelični okvir i stazu na koju se polažu kože po kojoj prelazi teški kotač za tlačenje. Pritisak se postiže opružnim uređajem (maksimalno 15–20 t) ili kod novijih konstrukcija hidraulički (30–40 t), a može se podešavati prema vrsti kože koje se obrađuju.

Za obradu biljno štavljenih đonskih krupona konstruirani su podesniji strojevi (kalendar za valjanje) s više pari dugih čeličnih valjaka, manjeg promjera. Uz mnogo veći učinak tim se strojevima postiže da kruponi nakon obrade nisu koritasto udubljeni, već potpuno ravni.



Sl. 26. Stroj za zbijanje kože

Mjerenje. Na kraju preradbe važu se kože koje se prodaju po težini, a mjere se kože koje se prodaju po površini.

Suvremeni fotoelektrični strojevi za mjerenje površine kože (sl. 27) radom na beskonačnoj traci imaju znatno veći učinak od starijih mehaničkih strojeva. Mjere automatski, a ujedno otiskuju mjeru na kože i zbrajaju površine svih izmjenjenih kože.



Sl. 27. Fotoelektrični stroj za mjerenje površine kože

Utvrđena mjera služi i za izračunavanje randmana gotovih kože, veoma važnog podatka za kontrolu rezultata preradbe. Obično se za težinske kože izražava u kilogramima gotove kože dobivene od 100 kg sirovih kože, a za površinske kože u četvornim decimetrima od 1 kg sirovih kože naznačenog načina konzerviranja.

Randmani gotovih kože ovise o težinskoj kategoriji, porijeklu, duljini dlaka i načinu proizvodnje. Prosječni randmani težinskih kože, proizvedeni iz slanih govedih kože, iznose 45 70, površinskih kože pri preradbi slanih govedih kože 12 18, slanih telećih kože 20 25, suhih ovčjih kože 25 35, a kozjih kože 30 40.

GOTOVE KOŽE

Gotova koža je kemijski i mehanički obrađena usmina sirovih kože kojoj je prirodni splet kolagenskih vlakana djelovanjem štavinskih tvari mrežasto učvršćen i koja ima svojstva koja je čine prikladnom za upotrebu.

O vlaknatoj građi ovise većina bitnih svojstava gotovih kože. U prvom redu njihova poroznost i velika unutrašnja površina (1000...5000 m² po kg gotove kože). O toj građi ovise i propusnost gotovih kože za zrak i vodu, te sposobnost velike apsorpcije vodene pare na jednoj i otpuštanja na drugoj strani (tzv. disanje kože). Pri tom gotove kože mogu primati i zadržavati velike količine vlage (do 30%, a sintetski nadomjesci samo 3-4%) a da se pri tom ne osjećaju vlažne (tzv. sposobnost skladištenja vlage). To svojstvo osniva se na tome što kolagenska vlakna mogu kemijski vezati velik dio vode, tako da se tek nakon apsorpcije većih količina voda nalazi kao nevezana tekućina u međuvlaknatim prostorima. Skup tih svojstava označuje se kao higijenska svojstva gotovih kože, koja ih čine naročito prikladnim za izradu obuće i odjeće. Za te svrhe podesno je i to što se gotove kože mogu plastično oblikovati jer se lako istežu pri slabijem opterećenju, ali pružaju

velik otpor jačim silama. Stoga, npr., kožna obuća može donekle pri nošenju poprimiti i zadržati oblik prilagođen obliku noge a da ne izgubi ostala svoja svojstva. Sintetski su nadomjesci kože, nasuprot, elastični, pa istezanje nastalo pri upotrebi nakon upotrebe nestaje, zbog čega se, npr., obuća od tih materijala uvijek osjeća kao nova i pritisuje nogu.

O vlaknatoj građi ovise i druga svojstva gotovih kože, kao što su mehanička čvrstoća, velika čvrstoća na dalje kidanje (gotova se koža, naime, dalje lako ne trga na oštećenom mjestu), te nezavisnost njenih svojstava od temperature u veoma širokim granicama. Zbog vlaknate građi i zraka u međuvlaknatim prostorima gotove kože imaju dobra toplinska izolacijska svojstva.

Na svojstva gotovih kože ima nadalje znatan utjecaj i kemijski sastav te postupci primijenjeni u njihovoj proizvodnji.

Spomenutim svojstvima gotove kože nadmašuju ostale materijale, a zbog veoma komplicirane građi malo je vjerojatno da će se uskoro proizvesti sintetski materijali koji bi ih mogli sasvim zamijeniti.

Ispitivanje gotovih kože. Kemijsko ispitivanje gotovih kože nema danas većeg značenja, jer se pouzdaniji podaci za ocjenu njihove kakvoće i upotrebne vrijednosti mogu dobiti metodama fizikalnog ispitivanja.

Kemijskim ispitivanjem gotovih kože određuje se uglavnom sadržaj vlage, mineralnih tvari, masti, kožne tvari, vezanih štavinskih tvari i izlučivih tvari te kiselost. Na osnovi rezultata tih ispitivanja izračunavaju se neki omjeri koji pokazuju neka svojstva gotovih kože.

Većina **fizikalnih svojstava** gotovih kože određuje se aparatima koji omogućuju brojčano izražavanje njihovih vrijednosti. Međutim, još uvijek se neka od tih svojstava, zbog pomanjkanja podesnih metoda, ispituju subjektivnim prosuđivanjem, kao npr. punoća, finoća opipa, elastičnost i podatnost.

Danas se razlikuje fizikalno ispitivanje kožnog tkiva i dogotovnih opni gotovih kože.

Ispitivanjem kožnog tkiva određuje se čvrstoća na kidanje, dalje kidanje i kidanje klinom, istezljivost, otpornost prema trošenju, nakvašljivost, moć upijanja vode, propusnost za zrak, za vodu, paru i vodu te otpornost prema znoju i djelovanju enzima.

Fizikalnim ispitivanjem dogotovnih opni gotovih kože obično se utvrđuju sljedeća njihova svojstva: otpornost prema suhom i mokrom trljanju, pregibanju i bubrenju te prema djelovanju vodene pare, otapala i sredstava za njegu i čišćenje, istezljivost i elastičnost, čvrstoća vezanja na kožno tkivo (moć prijanjanja), sposobnost vraćanja sjaja te postojanost na svjetlost, hladnoću, glačanje i starenje.

Rezultati fizikalnih ispitivanja gotovih kože daju korisne podatke o njihovoj kakvoći i upotrebnoj vrijednosti, a pokazuju i eventualne pogreške u preradbi.

Budući da su za brojna kemijska, a naročito fizikalna ispitivanja gotovih kože u pojedinim zemljama bile predložene različite metode i aparati, bilo ih je potrebno unificirati. To je nedavno učinila Međunarodna unija saveza kožarskih kemičara pod nazivom Kemijske metode analize gotovih kože (skraćeno metode IUC) i Metode fizikalnih ispitivanja gotovih kože (metode IUP). Većina tih metoda postala je obvezna za članove Unije.

Vrste gotovih kože. Gotove kože najpodesnije se klasificiraju prema njihovoj namjeni uz dalju podjelu prema vrsti sirovih kože iz kojih su proizvedene, te prema vrsti štavljenja i načinu dogotavljanja.

S gledišta namjene razlikuju se kože za donje dijelove obuće, kože za gornje dijelove obuće, tehničke kože, sedlarske, tapetarske i torbičarske kože, kože za odjeću, rukavičarske kože te ostale vrste gotovih kože.

Donje kože, kao i većina tehničkih kože, prodaju se po težini (tzv. težinske kože), a sve ostale po površini.

S obzirom na način dogotavljanja u posljednje vrijeme razlikuju se slabo pokrivene (tzv. anilinske i semianilinske) kože i veoma pokrivene kože. U veoma pokrivene kože ubrajaju se gotove kože dogotovljene vrlo pigmentiranim, neprozirnim opnama kojima nije vidljiva prirodna slika lica.

Nadalje se danas razlikuju gotove kože kojima je sačuvan netaknut površinski sloj lica (kože s prirodnim ili punim licem) i gotove kože kojima je sloj lica djelomično ili potpuno uklonjen (kože s brušenim ili umjetnim licem).

Razvitkom tehnike i naročito proširenom upotrebom različitih vrsta tzv. umjetnih koža, u zadnjih dvadesetak godina znatno se promijenila potražnja, a time i proizvodnja različitih vrsta gotovih koža. Tako se udio biljno štavljenih koža, do tada pretežan, smanjio na ~20% od ukupne svjetske proizvodnje gotovih koža. Glavni je razlog što se zbog velike primjene umjetnih masa smanjio udio obuće s kožnim donovima na otprilike 15-20% od ukupne svjetske proizvodnje obuće, te što je gotovo napuštena upotreba biljno štavljenih koža za izradbu gornjih dijelova obuće. One su zamijenjene udobnijim kromno štavljenim gornjim kožama. Remenske kože, također pretežno biljno štavljene, isto tako su gotovo nestale, jer su postale nepotrebne prelaskom na pojedinačni pogon strojeva. Slično je i s kožama za ormu. Također se više ne proizvode, npr., glase štavljene rukavičarske kože i neke druge vrste gotovih koža zbog toga što ne zadovoljavaju današnjim zahtjevima s obzirom na otpornost prema vodi ili zbog kompliciranih proizvodnih postupaka.

Danas na svjetsko tržište dolaze umjesto sirovih koža velike količine polupreradenih koža koje su ušavljene, ali nisu dogotovljene (wetblue, kromni crust, biljno predštavljene kože). Proizvode se pretežno u zemljama u razvoju i u SAD i izvoze u zemlje koje nemaju dovoljno sirovih koža. U polupreradene kože mogu se ubrojiti i piklovane golice (pretežno ovčje, kozje i cjepanici) koje nisu štavljene, nego su nakon skidanja dlaka samo konzervirane.

Kože za donje dijelove obuće (donje kože) jesu: đonske, tabanične i okvirne kože.

Đonske kože su pretežno deblje, tvrđe i kruće biljno štavljene kože, dobivene od govedih koža čvrste i guste građe. Razvrstavaju se na đonske kože za kovanu obuću (komerc), za šivenu obuću (specijal) i lijepljenu obuću (ago). Obično su razrezane u dvije leđne polovice (kruponske polovice), dvije okrajine i vrat.

Tabanične kože su lakše biljno štavljene goveđe ili konjske kože za izradu unutrašnjih donjih dijelova obuće, obično razrezane u polovice.

Okvirne kože služe za izradu okviraca za spajanje gornjih s donjim dijelovima nekih vrsta obuće. Dobivaju se od govedih koža srednjih težinskih kategorija guste građe.

Kože za gornje dijelove obuće (gornje kože) danas su najvažniji proizvodi kožarske industrije, a pretežno su štavljene kromno ili kromno u kombinacijama s ostalim štavilima. Izrađuju se u brojnim vrstama i kvalitetama gotovo od svih vrsta sirovih koža, a u najvećim količinama od govedih, telećih i kozjih koža.

Teleći boks je kromno štavljena, lagano maščena, pretežno kazeinskim sredstvima dogotovljena teleća prirodna, glatko lica. Upotrebljava se za izradbu skupljih vrsta obuće. Kože proizvedene od sirovih koža odrasle teladi malo su grublje građe i pokazuju karakteristične nabore na vratu (tzv. mastboks).

Teleći velur (teleća samt-koža, teleći antilop) obično su manje kromno štavljene, samo osnovno obojene teleće kože, koje se upotrebljavaju prema vani mesnom stranom.

Teleći nubuk je pretežno kromno štavljena, samo osnovno obojena teleća koža s blago brušenim licem, tako da dobiva samtu sličan izgled. Teleći nubuk razlikuje se od velura kraćim, gušćim i finijim vlaknima.

Govedi boks je kromno štavljena, umjereno došavljena i maščena, pretežno kazeinskim sredstvima dogotovljena koža, dobivena od govedih koža srednjih težinskih kategorija. Deblji je od telećeg boksa i služi za izradbu čvršće gradske obuće. Danas se izrađuje osobito mekan, tzv. softy govedi boks.

Juneći boks sličan je goveđem, samo se dobiva od koža mladih životinja. Po svojstvima i vrijednosti nalazi se između goveđega i telećeg boksa.

Brušeni boks (boks s umjetnim licem, boks s korigiranim licem) goveđa je a djelomično i juneća ili teleća kromno štavljena koža s licem izbrušenim radi uklanjanja površinskih pogrešaka, dogotovljen pretežno sredstvima na osnovi polimerizata uz jako pokrivanje i obično s utisnutom slikom prirodnog lica.

Kože s nabranim licem (relaks-kože) pretežno su goveđe i juneće kože kojima je posebnim postupkom veoma adstringentnog štavljenja stegnuto lice, tako da dobiva karakterističnu sliku u obliku sačastih nabora. Kože s nabranim licem upotrebljavaju se za izradbu modne obuće i u torbičarstvu.

Hunting je naziv za kromno štavljenu kožu, dogotovljenu s mesne strane brušenjem, na istovetan način kao teleći velur. Od njega se razlikuje uglavnom samo mnogo debljim i grubljim vlaknima.

Dulboks je jače maščena goveđa kromna koža s umjetnim licem bez sjaja (mat).

Waterproof (tzv. semikrom) je deblja goveđa koža mješovito kromno (sa 1,2-1,8% krom-oksida) i biljno-sintetski štavljena u kratkoj kupelji, koja je nakon likrovanja jakim mašćenjem talinama u bačvi s toplim zrakom (sadržaj masti 8-20%) postala veoma nepropusna za vodu. Danas se primjenjuje za izradbu gornjih dijelova vojničke, radne i sportske obuće, namjesto masne kravine.

Gornje kože biljnog izgleda (tzv. vegetabil-look) također su kombinirano kromno i biljno-sintetski štavljene goveđe kože, koje su hidrofobirane i anilinski dogotovljene. U usporedbi ne samo s masnom kravinom već i s waterproofom, one su lakše, toplije i ugodnije zbog visoke propusnosti za vodenu paru. Sve više se proizvode za izradbu modne, putne i lagane obuće te za čizme.

Softy-koža (elk-koža) naziv je za veoma meku goveđu kožu punog opipa, mješovito aluminijsko i kromno štavljenu u jednoj kupelji.

Konjski boks po preradbi i svojstvima odgovara goveđem boks, samo ima izgled lica sličan kozjim kožama, pa se naziva i konjski ševro.

Ševro (chevreau) je kromno štavljena, slabije maščena lakša kozja ili jareća koža, finog ili srednje finog osobito glatkog lica, dogotovljena sredstvima pretežno na osnovi kazeina, bez mnogo pokrivnih pigmentata, i laštenjem. Ševro se ubraja u najfinije vrste gornjih koža zbog ukrasnog izgleda lica, dobrih mehaničkih svojstava, iako je razmjerno tanak i lagan, te što je udoban pri nošenju. Sloj lica čvrsto je povezan s donjim slojevima kožnog tkiva, pa zadržava svoj izgled i nakon duže upotrebe.

Ševret (chevrette) je nadomjestak ševro-kože, koji se proizvodi od gruborunih janjećih i lakših ovčjih koža, ali i od velikih za proizvodnju ševroa nepodesnih kozjih koža. Izgled i mehanička svojstva su mu, međutim, mnogo slabiji, pa se i manje cijeni.

Kozji velur je kvalitetna gornja koža koja je načinom preradbe, izgledom i namjenom veoma slična telećem veluru.

Svinjske gornje kože ne proizvode se u većim količinama zbog nedopadljivog, izbrazdanog i grubog lica, nedovoljne gipkosti i velike propusnosti za vodu, iako su inače dosta trajne. Dogotavljaju se s lica sredstvima na osnovi kazeina u svinjski boks ili s mesne strane u svinjski velur. Brušenjem lica i dogotavljanjem pigmentiranim sredstvima na osnovi polimerizata dobiva se svinjska koža s korigiranim licem (kona-koža) koja sliči goveđem brušenom boks.

Lak-kože izrađuju se kao gornje kože od svih vrsta, pretežno kromno ili kombinirano štavljenih koža, lakiranih danas gotovo samo na osnovi poliuretana.

Kože reptilija prerađuju se u manjem opsegu za izradbu luksuznih vrsta gornjih koža. Način preradbe mora se prilagoditi razlikama u građi, koje su velike. Pri tom se uvijek nastoji sačuvati njihovo prirodno pigmentiranje koje im daje ukrasni izgled. Zbog toga se štave obično aluminijskim i bijelim sintetskim štavilima, a dogotavljaju bezbojnim apreturama.

Cjepanici različitih vrsta upotrebljavaju se za izradbu gornjih koža. Štave se obično kromno, a dogotavljaju nanošenjem umjetnog lica pigmentiranim sredstvima na osnovi polimerizata

ili poliuretana i utiskivanjem slike lica vrednijih vrsta kože, ali se dogotavljaju u velur-cjepanik.

Masna kravina je biljno ili kombinirano biljno i kromno štavljena, veoma maščena gornja goveđa koža, dogotovljena u prirodnoj ili crnoj boji. Služi za izradbu teške radničke i vojničke obuće licem ili mesnom stranom prema vani. U posljednje vrijeme upotreba je veoma smanjena, jer je nadomještavaju podesnije, jače maščene goveđe kromne kože, doštavljene biljnim i sintetskim štavilima (semikromne kože).

Koža za sandale pretežno je biljno ili kombinirano biljno i kromno štavljena, nešto tvrđa goveđa koža. Slabije je maščena, a pokrivno dogotovljena na osnovi različitih vezivnih sredstava.

Podstavne kože. Za izradbu podstave za obuću služe relativno tanke kromno, biljno ili mješovito štavljene kože različitih vrsta, dogotovljene u prirodnoj boji bezbojnim apreturama ili pokrivnim bojenjem, obično u svijetlim nijansama. Za tu svrhu najčešće se upotrebljavaju sirove kože lošije kakvoće koje nisu podesne za preradbu u vrednije proizvode, jer se na podstavne kože ne postavljaju veći zahtjevi s obzirom na izgled i mehanička svojstva. Međutim, te vrste gotovih koža treba da budu glatke, dovoljno meke i gipke, potpuno proštavljene, te otporne prema djelovanju znoja i propusne za zrak i vodenu paru, o čemu dosta ovise higijenska svojstva i udobnost cijele obuće.

Tehničke kože. Remenske kože biljno ili kromno uštavljene treba da imaju u prvom redu veliku čvrstoću na kidanje uz malu istezljivost, te dobru otpornost prema vlazi i temperaturi. Danas su remenske kože a i mnoge druge vrste tehničkih koža gotovo potpuno izgubile svoje donedavno značenje.

Sedlarske, tapetarske i torbičarske kože. Blank-kože služe za izradbu sedala, orme, aktovki, kovčega, pojasova, mapa i sl. To su pretežno biljno štavljene, umjereno maščene goveđe kože srednjih težinskih kategorija, dogotovljene lako pigmentiranim vezivnim sredstvima, laštenjem, glačanjem i zbijanjem. Moraju biti dovoljno elastične, savitljive te podatne ali čvrste, a lice im ne smije naprskavati ni odvajati se.

Velvet-koža razlikuje se od blank-koža time što je lice blago brušeno i bez pokrivnog dogotavljanja. Služi u torbičarske svrhe.

Kože za pokućstvo, tzv. *vašeti* (vachette) jesu razmjerno tanke, ali prostrane biljno ili kombinirano (danas i kromno) štavljene, umjereno maščene punog lica ili brušene goveđe kože. Treba da budu meke, podatne i pune, a ne smiju puštati boju jer služe za tapeciranje pokućstva i automobila.

Kože za hamove i ormu slične su blank-kožama, samo su jače maščene i obično slabije kakvoće i izgleda. U posljednje vrijeme često se štave i kromno.

Fine kože različite su vrste kozjih i ovčjih koža, pretežno štavljenih blagim biljnim štavilima. Upotrebljavaju se pretežno u torbičarske i galanterijske svrhe.

Svinjske galanterijske kože štavljene su biljnim i sintetskim štavilima, a dogotovljene anilinski s laganim kazeinskim sjajem. Za preradbu u galanterijske kože podesne su samo sirove svinjske kože s ravnom dlakom i veoma čistim licem.

Tuljanske kože štave se pretežno biljno, a karakteristično lice se istjeruje lomljenjem. Ubrajaju se u najtrajnije torbičarske kože.

Knjigoveške kože. Za knjigoveške svrhe upotrebljavaju se različite vrste gotovih koža, a naročito su prikladne fine kože i cjepanici lica biljno štavljenih ovčjih i svinjskih koža.

Kože za odjeću (odjevne kože) obuhvaćaju različite vrste gotovih koža, pretežno kozje i ovčje kromno uštavljene, te blago doštavljene biljnim i sintetskim štavilima.

Odjevna napa su kože različitih vrsta (pretežno kozje, ovčje i goveđe) dogotovljene s lica anilinski ili lagano pokrivno. Odjevni velur je koža određenih svojstava, dogotovljena vlaknato s mesne strane kao i druge velutirane kože.

Za odjevne svrhe upotrebljavaju se i *semiš-kože* različitih vrsta, samo osnovno bojene i brušene poput nubuka ili velura.

Rukavičarske kože su tanke ali pune, meke te veoma podatne i istezljive, prijatnog opipa, a mogu se upotrebljavati s lica ili mesne strane. Proizvode se od različitih vrsta sirovih koža, u prvom redu janjećih i jarećih, ponekad i svinjskih, te koža divljači. Danas su pretežno kromno, rjeđe mješovito kromno i glase štavljene.

Ostale vrste gotovih koža. Od ostalih vrsta gotovih koža neko značenje imaju sljedeće kože: *kože za bandazu* služe za izradbu ortopedskih proteza; *valk-koža* je biljno neproštavljena goveđa koža za ortopedске svrhe; *kože za čišćenje* pretežno su semiš štavljene kože od divljači, te ovčje i kozje kože; *kože za zaštitu* (ASA-kože) upotrebljavaju se za izradbu sredstava za higijensko-tehničku zaštitu radnika; *kože za znojnice* služe za izradbu šešira, kapa i zaštitnih šljemova; *transparentne kože* proizvode se danas samo u malim količinama za neke posebne svrhe (za bubnjeve, ukrućivanje nekih kožnih predmeta i posebno remenje); *pergament-kože* upotrebljavale su se kao materijal za pisanje, posebno za izradbu povelja i uvez knjiga.

Pogreške gotovih koža. Osim pogrešaka koje potječu od sirovih koža, mogu tokom preradbe nastati i mnoge druge.

Mrlje na licu štete izgledu, ali nekad i fizikalnim svojstvima gotovih koža. Mogu ih uzrokovati vapno, biljne štavne tvari, kromne soli, željezo, masti, plijesni i dr.

Osipi na površini nastaju obično tokom skladištenja, a najčešće su u vezi s kemijskim sastavom gotovih koža. Razlikuju se masni, smolasti, mineralni i drugi osipi.

Na vanjski izgled, a time i na kakvoću, utječu i *pogreške u boji* gotovih koža, nejednoličnost osnovne ili pokrivne boje, puštanje boje i ljuštenje pokrivnih slojeva.

I druge *pogreške svojstva lica* umanjuju vrijednost gotovih koža. U njih se ubrajaju slijepo, odvojeno i stegnuto lice te naprskavanje lica.

Znatna oštećenja mogu nastati i zbog *pogrešaka kožnog tkiva*, koje nepovoljno utječu na čvrstoću, otpornost prema trošenju i propusnost za vodu gotovih koža. U ove pogreške ubrajaju se neproštavljenost, lomljivost, oštećenja djelovanjem topline te krut i prazan opip.

Pogreške u kemijskom sastavu, kao što su otežanost, sadržaj slobodnih jakih kiselina i sadržaj tvari štetnih po zdravlje, također smanjuju upotrebnost vrijednost gotovih koža.

Razvrstavanje gotovih koža. Gotove kože razvrstavaju se, osim po kakvoći, još i prema površini ili težini i debljini. Po kakvoći razvrstavaju se na osnovi stupnja oštećenja, kemijskih i fizikalnih svojstava te izgleda gotovih koža, obično u četiri razreda. U mnogim zemljama postoje standardi kojima se regulira promet gotovih koža, propisuje način razvrstavanja, te određuju minimalni uvjeti kakvoće pojedinih njihovih vrsta.

Skladištenje gotovih koža. Za skladištenje gotovih koža prikladne su zračne, hladnije (5...15 °C) i ne presuše (50...70% relativne vlažnosti) prostorije, zaštićene od izravnog Sunčeva svjetla. U skladištu je potrebno gotove kože stavljati na drvene podloge ili police. Donske kože obično se slažu u kupove do visine od 1 m, a ostale vrste u smotke do 12 komada, licem uvijek prema vani. Gotove kože moraju imati oznaku proizvođača, vrste, kakvoće i mjere.

Tokom skladištenja gotovih koža mogu također nastati neke pogreške, kao što su naprskavanje lica zbog presuhenih prostorija, osipi, pljesnivost i samozagrijavanje (najčešće veoma masnih koža) zbog pretoplog i prevlažnog zraka, te promjene boje (naročito biljno štavljenih i bijelih koža) djelovanjem Sunčeva svjetla. Specifične pogreške uzrokuje starenje koža kod dužeg skladištenja, uvjetovane uglavnom promjenama masnoća i štavinih tvari.

PRERADBA KRZNA

Krznarstvo je vjerojatno stariji zanat od kožarstva, a razlikuju se od njega time što se ne uklanjaju dlake u preradi sirovih koža, već se nastoje što više sačuvati i oplemeniti. Kako se krzna upotrebljavaju obično s dlakom prema vani, to im se kakvoća procjenjuje uglavnom na osnovi izgleda i svojstava dlačnog pokrivača. Osim toga, od krzna se zahtijeva

da nije suviše male površine, te da kožno tkivo ima dovoljnu čvrstoću, ali da nije preteško ni prekruto.

Najvažnija svojstva krzna jesu: dobra toplinska izolacija, ukrasan izgled te trajnost, pa pretežno služe za izradbu odjevnih predmeta. Osim toga, upotrebljavaju se za izradbu podstave (za odjeću i obuću), sagova, pokrivača, presvlaka namještaja i automobilskih sjedala, jastuka, igraćaka, ukrasa itd.

Trajnost krzna ovisi, osim o preradbi, u prvom redu o svojstvima i razvijenosti dlačnog pokrivača i kožnog tkiva. Označi li se najveća moguća trajnost krzna sa 100, tada se pojedine vrste krzna mogu klasificirati prema tom svojstvu (tabl. 1). Navedena klasifikacija ne označuje ujedno i odnose tržišnih vrijednosti krzna, koje ovise i o nekim drugim činiocima, kao što je ljepota dlačnog pokrivača i rijetkost životinja od kojih su dobivene.

Tablica 1
KLASIFIKACIJA KRZNA PO TRAJNOSTI

Indeks trajnosti	Krzno	Indeks trajnosti	Krzno
100	Vidra, kamčatski dabar	50	Bizam, janje, ovca, srebrna lisica, vuk, skunks
90	Dabar	45	Američki samur, tvorčić, kuna zlatica, australski oposum
80	Tuljan	35	Ždrebad, plava i crvena lisica, divlja mačka, tigar, američki oposum
75	Leopard	25	Sibirska vjeverica, hrčak, nutrija, lasica
70	Kanadski tvor (nerc)	15	Koza, jare, činčila, kunić, kućna mačka
65	Perzijsko janje (perzijaner)	7	Gazela, krtica
60	Ruski samur (hermelin), sjeverni medvjed, jazavac	5	Zec

Postupci pri preradbi krzna dijele se na: dogotavljanje i oplemenjivanje. Dogotavljanje su postupci kojima se sirovom krznu poboljšavaju svojstva pretežno kožnog tkiva (u prvom redu štavljenje). Oplemenjivanje krzna su postupci za uljepšavanje dlačnog pokrivača (prije svega bojenje).

Dogotavljanjem sirova krzna postaju otporna prema truljenju i djelovanju vode. Pri tom je potrebno da gotovo krzno ima dovoljno veliku površinu, s tankim, lakim, mekim i podatnim, te naročito istezljivim, ali dovoljno čvrstim tkivom. Dlake gotovog krzna trebaju biti čvrsto usađene, potpuno očišćene i odmašćene, rastresite, čvrste i elastične, jednolične boje i sjaja, te svilenastog i finog, a ne oporog i grubog opipa.

Oplemenjeno krzno mora biti tako obojeno da bude postojano na suho i mokro trljanje te na svjetlost. Nadalje, krzno ne smije imati mjesta s oštećenim dlakama ili bez dlaka, mesna strana mora biti čisto obrađena i bez duljih slobodnih vlakana. Ne smije sadržavati tvari štetne za zdravlje, a kožno tkivo mora biti otporno prema toploj vodi, tako da mu je točka smežuravanja najmanje 65 °C. Poželjno je da se krzno može nekoliko puta prati, ali tako da poslije sušenja ostane meko i podatno. Gotovo krzno može imati sve pogreške dlačnog pokrivača i kožnog tkiva sirovog krzna, a mogu nastati brojne pogreške tokom preradbe. Povećanjem broja pogrešaka i njihove površine smanjuje se kakvoća krzna.

Dogotavljanje krzna. Močenje konzerviranih suhih ili slaninih sirovih krzna ima istu svrhu kao i u preradbi kože. Krzna osjetljivih dlaka, sklonih zapletanju pri pokretanju (filcanje), potrebno je močiti vlaženjem vodom s mesne strane, a nakon što omekšaju ulagati u mokru piljevinu.

Vodi za močenje dodaju se redovito baktericidna sredstva da se spriječi razvoj proteolitičkih bakterija koje bi svojim

djelovanjem olabavile dlake. Kod močenja suhih kože vodi se dodaju i sredstva za kvašenje radi ubrzanja postupka.

Rastezanje je postupak mehaničke obrade kožnog tkiva, kao pri preradbi kože, kojim se ubrzava i olakšava močenje naročito veoma osušenih krzna. Provodi se ručno tupim nožem, a rastezanje većih krzna i strojem.

Krzna se *peru* i *odmašćuju* neposredno nakon močenja (posebno temeljito janjeća i ovčja krzna), da se s dlaka kožnog tkiva uklone prirodne masnoće, znoj i ostale nečistoće. Provodi se u holenderima ili vitlima, danas pretežno prikladnim tenzidima (obično sulfatima masnih alkohola). Da ne bi došlo tokom pranja do labavljenja dlaka, krzna se mogu prethodno blago štaviti formalinom.

U proizvodnji krzna prirodno bijelih dlaka koja se ne oplemenjuju bojenjem (pretežno ovčja i janjeća krzna) obično se poslije pranja i *izbjeljaju* da bi se postigao dlačni pokrivač što bjelje boje, te s njega uklonile mrlje, naročito od urina.

Nakon pranja ili eventualno izbjeljivanja krzna se dobro isperu, cijede obično centrifugiranjem i po potrebi se mehaničkom obradom dlačne strane uklone čestice biljnog porijekla (čičci), obično na strojevima za istezanje.

Skidanje mesine s manjih i skupocijenijih krzna obavlja se ručno oštrim nožem usađenim na krznarskoj klupi ili strojem kojim se inače istanjuju krzna. S većih krzna mesina se skida oštrim nožem na kožarskom panju i istim strojevima na valjke koji se u tu svrhu primjenjuju u preradbi kože. Postoje i manji strojevi slične konstrukcije za obradu sitnijih vrsta krzna.

Tom obradom uklanja se s krzna potkožni sloj s ostacima masnog i mišićnog tkiva, da se pri štavljenju olakša prodor štavinih tvari kroz kožno tkivo, jer se tako dobiva lakše i mekše gotovo krzno.

Enzimatsko rahljenje može se provesti u preradbi krzna s čvrstim kožnim tkivom ako učinak piklovanja ne bi bio dovoljan.

Piklovanje krzna, kao priprema za štavljenje, ima svrhu rahljenje kožnog tkiva i uklanjanje topljivih bjelančevina, čime se postiže prodiranje štavinih tvari i smanjenje težine uz istodobno povećanje mekoće i istezljivosti krzna.

Piklovanje se provodi u holenderima ili vitlima, a rjeđe u okretnim bačvama, obično sumpornom kiselinom.

Nakon piklovanja, kad se kromno štavi, krzna se djelomično neutralizacijom podese na pH 3...3,4.

Štavljenje krzna potrebno je provesti tako da kožno tkivo poprimi svojstva uštavljene kože, a da dlačni pokrivač ostane potpuno sačuvan. Postupci i sredstva koja se u tu svrhu primjenjuju istovjetni su onima za preradbu kože. Razlika je u tome što štavne tvari mogu prodirati u kožno tkivo samo s mesne strane, jer prodor sa strane lica priječi dlačni pokrivač i pokožica.

Štavljenjem krzna nastoji se postići da dlake budu što bolje i trajnije učvršćene u kožno tkivo, a da im se boja, sjaj i opip ne promijene. Uštavljeno kožno tkivo pri tom treba biti što mekše, lakše i istezljivije, a njegova mehanička svojstva moraju zadovoljiti zahtjeve ovisne o upotrebi. Potpuna proštavljenost nije potrebna.

Za štavljenje krzna sve donedavna najviše se primjenjivalo tzv. *lajpciško štavljenje*. Taj je postupak zapravo jači pikl kojim se postiže samo učinak konzerviranja, ali ne i pravog štavljenja kožnog tkiva (pseudostavljenje).

Tim se postupkom u praksi radilo veoma dugo, jer je davao najlakša krzna, veoma istezljivog kožnog tkiva. Međutim, tako obrađeno kožno tkivo nije dovoljno otporno prema povišenoj temperaturi, i naročito prema vodi.

Danas najveće značenje i u preradbi krzna ima *kromno štavljenje*. Može se gotovo uvijek uspješno primijeniti. Jedino se dlake tako uštavljenih krzna ne mogu izblijediti oksidacijskim sredstvima, jer bi se katalitičkim djelovanjem kromnih soli znatno oštetilo kožno tkivo. Ako je krzna potrebno oksidacijski izbjeljivati, ono se mora provesti prije kromnog štavljenja ili se mora primijeniti neki drugi postupak štavljenja.

Krzna se štave u jednoj kupelji, najčešće istim kromnim pripravcima kao za preradbu kože, čorbama nižih baziciteta,

i to samo djelomično. Tako se postiže lakše, podatnije i istezljivije kožno tkivo veće površine, ravnije dlake, gotovo neizmijenjene boje i višeg sjaja nego primjenom veoma bazičnih kromnih čorbi uz potpuno proštavljanje. Kromno štavljena krzna razmjerno su lakša i meka, dobro se mogu bojiti, te odgovaraju zahtjevima s obzirom na postojanost prema vodi, povišenoj temperaturi i starenju. Jedino se ne postiže tolika istezljivost kao nekim drugim vrstama štavljenja.

Kromno štavljenje provodi se najčešće u vitlima ili holeriderima uz povremeno ili trajno pokretanje.

Nakon kromnog štavljenja potrebna je neutralizacija. Prejakom neutralizacijom ukrućuje se kožno tkivo i lice postaje krhko. Poslije neutralizacije potrebno je krzna temeljito isprati vodom, da bi se uklonile isperive mineralne tvari koje mogu uzrokovati slane osipe, nejednolično mašćenje kožnog tkiva i zamašćivanje dlaka. Slijedi centrifugiranje, istezanje, mašćenje, sušenje na nižim temperaturama, čišćenje, razvlačenje ili istežanje, dopunsko čišćenje, istresanje i eventualno napinjanje. Taj se postupak dopunjava dodatnom obradom ako se krzna oplemenjuju.

Ostali načini štavljenja (obrada mekinjama, štavljenje biljnim i sintetskim štavilima, semiš-tstavljenja) nemaju danas više u preradbi krzna veće praktično značenje.

Dalja dogotova krzna. *Tanjenje* krzna obavlja se radi ujednačivanja debljine pojedinih mjesta ili jednoličnog smanjivanja debljine kožnog tkiva po cijeloj površini krzna. Provodi se nakon štavljenja i ocjeđivanja ili prije štavljenja zajedno sa skidanjem mesine na stroju za tanjenje (sl. 28). To je uređaj s kružnim nožem kojemu je oštrica svinuta okomito na njegovu površinu. Stanjuje se blanjanjem uskih traka kožnog tkiva. Veoma teška krzna stanjuju se struganjem na istim strojevima koji se upotrebljavaju za preradbu kože.

Svrha je tanjenja da se debljina kožnog tkiva što više smanji i time postigne što lakši proizvod uz povišenu podatnost i istezljivost.



Sl. 28. Stroj za tanjenje krzna

Krzna se *maste* nakon tanjenja radi daljeg povišenja mekoće i istezljivosti kožnog tkiva. Postupak se može provesti premazivanjem mesne strane vlažnog krzna koncentriranim emulzijama ili obradom razrijeđenim emulzijama u vitlu ili rotacijskoj bačvi (likrovanje). Teža krzna, koja treba jače namastiti, mogu se obraditi emulzijama prirodnih ulja i u mehaničkim stupama.

Za mašćenje krzna upotrebljavaju se masnoće koje lako prodiru i daju dobru mekoću, istezljivost te čvrstoću kožnom tkivu, a s vremenom ne žute.

Sušenje krzna poslije mašćenja mora se odvijati polagano i jednolično pri najviše 40 °C i bez napinjanja. Prebrzo sušenje, naročito pri višim temperaturama, uzrokuje krutost kožnog tkiva, što ne zadovoljava zahtjevima kakvoće krzna.

Čišćenje krzna obavlja se nakon sušenja da se uklone suvišna mast, soli, kiseline, labavo usađene dlake i druge nečistoće, poveća sjaj dlaka te da kožno tkivo postane mekše i podatnije. Postupak se provodi u rotacijskim bubnjevima (sl. 29) koji se mogu zagrijavati.



Sl. 29. Bačva za čišćenje krzna

Razvlačenje i istežanje. Čišćenjem u bubnju postiže se mekoća i podatnost kožnog tkiva krzna, ali obično učinak nije dovoljan. Stoga je potrebno razvlačenje, odnosno istežanje, naročito rubnih dijelova krzna. Fine vrste krzna još uvijek se obrađuju pretežno ručno, alatom u obliku kružnog noža, usađenog u klupi. Veća krzna obrađuju se obično strojem za razvlačenje krzna (tzv. bakel-stroj).

Nakon razvlačenja ili istežanja rubovi i noge krzna moraju ležati potpuno ravno, a nabori kožnog tkiva ne smiju se više opažati.

Krzna se *češljaju* ručno čeličnim češljevima ili strojem s trakama u obliku žičane četke. Češljanjem se postiže ujednačeniji izgled dlačnog pokrivača usmjeravanjem dlaka, te uklanjanjem olabavljenih, naročito vunastih dlaka.

Uklanjanje osjastih dlaka. Ponekad je potrebno s krzna ukloniti osjaste dlake, naročito kad mnogo pokrivaju guste i meke vunaste dlake ili se nejednolično boje. To se može izvršiti ručnim ili strojnim *čupanjem*, pri čemu se osjaste dlake odstranjuju iz korijena, ili tzv. *mašiniranjem* strojem kojim se, za razliku od čupanja, osjaste dlake sijeku što bliže površini kožnog tkiva.

Krzna se *šišaju* kad je potrebno ujednačiti ili skratiti duljinu dlaka. Izvodi se strojevima u kojima se krzna beskonačnom trakom prinose valjku s oštrim noževima koji brzo rotira.

Tučenje se provodi nakon uklanjanja osjastih dlaka ili šišanja da bi se dlačni pokrivač opet razrahlilo i da bi se uklonili dijelovi dlaka preostali od šišanja. Radi se ručno štapovima ili posebnim strojevima.

Glačanje krzna provodi se da bi se dlake posvema istegnule i ispravile, te da im se povisi sjaj. Izvodi se ručno ili strojem u kojem se krzna dlačnom stranom pritišću o brzo rotirajući, zagrijavani valjak, uz prethodnu obradu.

Obrezivanje. Po završetku preradbe provodi se obrezivanje rubova krzna. Pri tom se obično izrezuju i mjesta krzna bez dlaka ili s pogreškama. Nakon toga se šivanjem zatvaraju izrezana mjesta i eventualne rupe u kožnom tkivu.

Oplemenjivanje krzna. Krzna se oplemenjuju samo radi uljepšavanja dlačnog pokrivača ili radi imitiranja vrednijih vrsta. Oplemenjivanje krzna, u užem smislu, obuhvaća kemijsko izbljeđivanje, bojenje i zaštitu dlaka. Oplemenjivanje, u širem smislu, obuhvaća i različite mehaničke obrade za dotjerivanje izgleda i svojstava dlačnog pokrivača.

Dok su do drugoga svjetskog rata oplemenjena krzna, u usporedbi s prirodno plemenitim krznima, imala podređenu ulogu, procjenjuje se da se danas oko dvije trećine proizvedenih krzna oplemenjuje bojenjem. Plemenita krzna visoke kakvoće i lijepog izgleda te neke vrste jeftinijih krzna obično se ne oplemenjuju kemijskim postupcima, ali se često dotjeruju mehaničkim obradama.

Izbljeđivanje se provodi kad se želi da prirodna tamnija boja neke vrste krzna bude svjetlija bilo radi konačnog uljepšavanja bilo radi priprema za naknadno bojenje u svjetlije tonove. Izbljeđivanje i izbjeljivanje u osnovi su istovjetni procesi, samo se pod izbjeljivanjem razumijeva povišenje bjeline već prirodno bijelih dlaka. U praksi se izbljeđuje nakon štavljenja, odnosno neposredno prije kromnog štavljenja, i to pretežno oksidacijskim sredstvima, dok se izbjeljivanje obavlja pretežno nakon pranja redukcijским sredstvima.

Bojenje krzna služi bilo da se imitiraju skupocjena krzna potpunom izmjenom prirodne boje bilo da se samo uljepša ujednačavanjem boje ili nekim posebnim efektom.

Da bi bojenje bilo uspješnije, potrebna je priprema krzna.

Umrtiljivanje. Zbog svojstava građe i male sposobnosti bubrenja te voodoodbojnog učinka masti na površini, dlake se veoma teško i nejednoliko boje. Za smanjivanje tih poteškoća provodi se tzv. umrtvljivanje, uvijek prije bojenja. Obraduje se blago lužnatim otopinama da bi se emulgirale masti, dlake malo nabubrile i otvorile za primanje bojila.

Nagrivanje. Da se postignu dobri rezultati bojenja krzna, potrebno je provesti tzv. nagrivanje dlaka.

Bojila se, naime, ne vežu čvrsto s dlakama, već se talože na njihovoj površini ako prije bojenja nisu bile podvrgnute obradi metalnim solima u slabo kiseloj otopini. Te metalne soli vežu se s bjelančevinama na površini i unutrašnjosti dlaka. Tokom bojenja čestice bojila se spajaju sa solju, a preko njih i s bjelančevinama dlaka. Spoj bojila s metalnom soli potpuno je netopljiv u vodi (tzv. obojeni lak). Nagrivanjem se tako postiže puno, ujednačeno i veoma postojano obojenje dlaka.

Krna obrađena bakrenom ili željeznom soli nakon nagrivanja se isperu i centrifugiraju. Bikromatom obrađena krzna samo se centrifugiraju, jer bi se bikromat dijelom isprao. Ispiranjem i centrifugiranjem sprečavaju se teškoće koje bi nastale da suvišna kiselina i metalna sol dospiju u kupelj za bojenje.

Bojenje krzna je veoma složeno i teško, naročito zbog različnosti sastava i građe dlaka (posebno osjastih i vunastih), njihove slabe moći vezanja bojila i osjetljivosti krzna prema povišenim temperaturama, zbog čega se bojenje mora provoditi na temperaturama nepovoljnim za vezivanje bojila.

Krzo se može bojiti u svim tonovima, ali se obično boji samo u bojama prirodnih krzna, pa prevladavaju sivi, crni i smeđi tonovi.

Prirodna se bojila za oplemenjivanje krzna više ne upotrebljavaju, osim ekstrakta modrog drveta u neznatnoj mjeri (npr. za bojenje perzijanera) zbog toga što obojenim dlakama daje lijepu, duboku crnu boju metalnog sjaja.

Za bojenje krzna danas se primjenjuju gotovo samo sintetska bojila, i to pretežno oksidacijska (razvojna) bojila (v. *Bojila* TE 2, str. 84), poznata pod nazivom ursoli (također nako i zoba), te srodna ursatin-bojila, koja dolaze u obliku slobodnih baza ili soli.

Bojenje oksidacijskim bojama provodi se obično u vitlu ili holenderu s kupelji.

Da se imitiraju neke vrste krzna, boji se tako da se otopina oksidacijskih boja mnogo viših koncentracija nanosi na dlačni pokrivač premazivanjem ili prskanjem uz eventualnu primjenu šablona. Postoje i drugi posebni postupci za postizanje određenih efekata obojenja dlačnog pokrivača krzna.

Za bojenje krzna mogu se osim oksidacijskih upotrijebiti i neka druga sintetska bojila radi jednostavnije primjene ili postizanja posebnih učinaka. Tako se za bojenje kromno uštavljenih krzna primjenjuju još i kisela te disperzijska bojila, a u posljednje vrijeme i leukomočilska bojila.

Kisele boje upotrebljavaju se, npr., u proizvodnji velur-krzna postupkom u kupelji, pri čemu se oboji dlaka, ali i kožno tkivo.

Kad se želi obojiti samo kožno tkivo (bez bojenja dlake), postupak se može provesti višekratnim premazivanjem mesne strane krzna otopinama kiselih bojila. Gotovo isti učinak postiže se danas obradom u kupelji s kiselim ili direktnim bojama uz prethodnu obradu (tzv. *rezervaciju dlaka*) posebnim pripravcima.

Zaštita od moljaca je posebni, noviji postupak oplemenjivanja koji se može izvršiti na sirovom, uštavljenom ili obojenom krznu. Najpoznatija sredstva za tu svrhu su eulani. Takva obrada, djelotvorna više godina, učvršćuje disulfidne veze keratina tako da ih moljci ne mogu razgraditi.

Klasifikacija krzna. Gotova krzna mogu se razvrstati na četiri osnovne skupine: plemenita (skupocjena), oplemenjena, imitacije plemenitih krzna i niskokvalitetna (jeftina) krzna.

Plemenita krzna dobivaju se dogotavljanjem visokokvalitetnih sirovih krzna bez oplemenjivanja dlačnog pokrivača kemijskim procesima, ali često uz dotjerivanje odgovarajućim mehaničkim obradama. Stoga dlačni pokrivač ovih vrsta gotovih krzna zadržava skoro potpuno prirodna svojstva i izgled predradenih sirovina. Plemenita se krzna klasificiraju prema vrsti životinje od kojih su dobivena.

Oplemenjena krzna dobivaju se izbljeđivanjem ili bojenjem, odnosno obrađivanjem objema postupcima prirodno plemenitijih vrsta krzna. Svrha je ili da se samo uljepša izgled dlačnog pokrivača ili da se imitira boja i izgled ljepših i vrednijih podvrsta. Danas se, npr., oplemenjuju krzna lisice, oposuma, nutrije, bizama, vjeverice i kune.

Imitacije plemenitih krzna jesu proizvodi dobiveni od niskokvalitetnih krznarskih sirovina postupcima oplemenjivanja kojima se oponaša boja i izgled dlačnog pokrivača neke vrste plemenitog krzna. Danas se na jeftinijim sirovinama mogu postići veoma uspjele imitacije svih vrsta plemenitih krzna.

Među **niskokvalitetna (jeftina) krzna** ubrajaju se janjeća, ovčja, jareća, kozja, kunića i mačja krzna. Osim za priređivanje imitacija skupocenih krzna, upotrebljavaju se i u prirodnom obliku (npr. podstavno krzno, krzno za zaštitnu odjeću), ili oplemenjena (npr. velutirano krzno, krzno za jeftinije odjevne predmete, krzno za presvlake automobila).

Gotova krzna razvrstavaju se prema boji, izgledu i finoći dlaka, veličini površine, te prema pogreškama. Razvrstavanje krzna zahtijeva posebno iskustvo, jer se pretežno osniva na subjektivnom prosuđivanju. To se naročito odnosi na većinu najvažnijih svojstava dlačnog pokrivača, dok se za ispitivanje kožnog tkiva mogu primijeniti metode ispitivanja gotovih koža.

PRIVREDNO ZNAČENJE KOŽARSTVA

Sve do prvoga svjetskog rata privredno značenje kožarstva bilo je veoma veliko, naročito za industrijski razvijene zemlje. Kasniji brzi razvoj drugih industrijskih grana, te brojnih nadomjestaka za gotovu kožu, pogotovo poslije drugoga svjetskog rata, znatno su smanjili to značenje. Ipak, kožarstvo se i danas ubraja među važnije industrijske grane, osobito kad se uzme u obzir i prerađivačka industrija (obučarska, konfekcijska i galanterijska), kojoj je gotova koža ishodna sirovina. Kožarstvo je posebno važno za privredu zemalja u razvoju, koje često industrijalizaciju počinju tom industrijskom granom.

Poznato je da proizvodnja sirovih koža ne ovisi o potrebama kožarske industrije, već o uzgoju stoke i postotku njena klanja (kvota klanja), u prvom redu radi opskrbe mesom. Stoga se postojeće pomanjkanje sirovih koža, koje vlada osobito u evropskim zemljama, neće moći podmiriti u dogledno vrijeme, iako u svijetu stalno raste proizvodnja sirovih koža važnih za kožarsku preradbu. Razlog je što u svijetu brže raste stanovništvo i životni standard, a time i potražnja kožne obuće i odjeće. Tako se danas, npr., u svijetu prosječno godišnje proizvodi samo ~0,6 pari obuće po stanovniku, što pokazuje koje bi ogromne količine sirovih koža bile potrebne da se u prosjeku dostigne današnja proizvodnja zemalja Zapadne Evrope od 3,6 ili SAD od 4,2 para obuće. Zbog toga što proizvodnja sirovih koža zaostaje za potrebama, koje su u porastu, brzo se povećava njihova cijena, a time i cijena gotovih koža.

Kretanje uzgoja životinja važnih za kožarstvo, u svijetu, prikazano je u tabl. 2.

Broj goveda i proizvodnja sirovih govedih koža (uključujući i teleće) te njihova preradba u pojedinim područjima svijeta 1976. godine prikazana je u tabl. 3. Vidi se da je kvota klanja goveda dovoljno visoka u industrijski razvijenim zemljama, a da je prosječna težina proizvedenih sirovih koža visoka samo u Sjevernoj i Južnoj Americi te zemljama Zapadne Evrope. Pri tom za ocjenu vrijednosti ukupne proizvodnje pojedinih područja treba uzeti još u obzir i to da je kakvoća sirovih govedih koža u razvijenim zemljama mnogo viša.

Tablica 2
RAZVOJ UZGOJA STOKE U SVIJETU OD 1910. DO 1970.

Godina	Godišnji uzgoj u milijunima grla			
	Goveda i telad	Koze	Ovce	Svinje
1910	482	126	617	260
1920	500	60	530	174
1930	618	206	772	288
1950	663	164	685	269
1960	992	356	1008	534
1970	1213	412	1038	644
Godina	Indeks povećanja uzgoja			
	1910	1960	1970	
1910	100	100	100	100
1960	206	283	163	205
1970	251	327	168	247

U navedenu svjetsku proizvodnju sirovih govedih koža uključeno je i ~45 milijuna, odnosno ~20% telećih koža.

Pokazuje se nadalje da sirove govede kože relativno najviše izvoze SAD i Australija, a donekle još Južna Amerika i Afrika. Veliki izvoz sirovih koža iz SAD, koje su do drugoga svjetskog rata uvozile znatne količine takvih koža, nije nastao zbog zaostajanja u razvoju kožarske industrije, već zbog intenzifikacije i modernizacije stočarstva, a time i povećane proizvodnje mesa i sirovih koža. Zemlje u razvoju, koje su do drugoga svjetskog rata izvozile gotovo ukupnu svoju proizvodnju sirovih govedih koža, uspjele su izgraditi kožarsku industriju koja prerađuje već više od 3/4 te proizvodnje.

Smatra se da je u svijetu neznatan broj sirovih govedih koža koje ne dospijevaju u preradbu.

Suprotno predviđanjima, broj se koža u svijetu poslije drugog svjetskog rata najviše povećao (tabl. 2). Broj koža u pojedinim zemljama 1970. godine prikazan je u tabl. 4.

Procjenjuje se da je prosječna kvota klanja koža ~35% i da godišnja svjetska proizvodnja iznosi oko 150 milijuna sirovih kozjih koža.

Broj ovaca u svijetu najsporije je rastao (tabl. 2), a u posljednje vrijeme skoro stagnira. Uzgoj po pojedinim zemljama 1970. godine prikazan je u tabl. 5.

Prosječna kvota klanja ovaca cijeni se na ~30%, pa godišnja svjetska proizvodnja iznosi oko 312 milijuna sirovih ovčjih koža.

O proizvodnji sirovih svinjskih koža nema točnijih podataka. Procjenjuje se da kožarska industrija u svijetu prerađuje oko 50 milijuna komada, odnosno 300 kt svinjskih koža. Budući

Tablica 5
BROJ OVACA U UZGOJU U NEKIM ZEMLJAMA (1970)

Zemlja	Broj ovaca		Zemlja	Broj ovaca	
	10° grla	%		10° grla	%
Australija	151,6	14,6	Brazil	26,5	2,5
SSSR	145,3	14,0	Etiopija	23,0	2,2
Kina	73,3	7,2	Pakistan	18,9	1,8
Novi Zeland	55,5	5,3	Afganistan	17,3	1,7
Turska	40,5	4,0	Peru	17,0	1,6
Indija	40,0	3,9	Španjolska	16,2	1,5
Argentina	39,0	3,8	Maroko	16,0	1,5
Iran	35,0	3,4	Urugvaj	16,0	1,5
Južna Afrika	32,0	3,1	SAD	14,5	1,4
Velika Britanija	28,3	2,7	Ostale zemlje	232,1	22,3
			Svijet	1038,0	100

Tablica 3
SVJETSKA PROIZVODNJA I PRERADBA SIROVIH GOVEDIH KOŽA U 1976.

Područje	Goveda			Sirove kože					Omjer prerađenih i proizvedenih sirovih koža %
	u uzgoju		zaklano %	10 ^o kom.	Ukupna težina		Prosječna težina po komadu kg	Težina prerađenih koža kt	
	10 ^o grla	%			kt	%			
Sjeverna Amerika	142	10,5	35	49	1120	28,3	23	592	53
Južna Amerika	257	19,0	14	35	696	17,6	20	548	79
Zapadna Evropa	100	7,4	35	35	648	16,3	19	844	123
Istočna Evropa	38	2,8	32	12	180	4,6	15	440	244
SSSR	108	8,0	33	35	480	12,1	14	776	162
Azija	518	38,4	7	35	520	13,1	15	620	119
Afrika	151	11,2	9	13	160	4,0	12	120	75
Australija	36	2,7	28	10	160	4,0	16	60	38
Svijet	1350	100	17	225	3964	100	18	4000	100

Tablica 4
BROJ KOŽA U UZGOJU U NEKIM ZEMLJAMA (1970)

Zemlja	Broj koža		Zemlja	Broj koža	
	10° grla	%		10° grla	%
Indija	69,7	16,9	Iran	14,0	3,4
Kina	59,8	14,5	Pakistan	13,9	3,4
Nigerija	22,5	5,5	Bangladeš	12,4	3,0
Turska	18,7	4,5	Sudan	9,3	2,2
Etiopija	18,0	4,4	Ostale zemlje	157,7	38,3
Brazil	16,0	3,9	Svijet	412,0	100

da je uz postojeći uzgoj svinja moguće dobiti oko 8 puta veću količinu, vidi se da najveći dio sirovih svinjskih koža ne dospijeva u preradbu. Stoga jedino u toj vrsti sirovih koža postoji u svijetu znatnija rezerva sirovina za kožarsku industriju.

Procjenjuje se da u svijetu ima ~120 milijuna konja, te da na tržište dolazi 10-12 milijuna konjskih koža.

Zemlje u razvoju prerađuju već danas oko 78% sirovih govedih koža, 104% kozjih koža i 92% ovčjih koža, dobivenih na svojem području. Pri tom, međutim, treba uzeti u obzir da se ta preradba još uvijek pretežno obavlja samo do polu-proizvoda (wetblue, crust), koji se dogotavljaju u industrijski razvijenim zemljama.

Razvoj proizvodnje gotovih koža u svijetu vidi se u tabl. 6.

Vidi se da je proizvodnja domskih i tehničkih koža u svijetu za posljednjih 15 godina smanjena više od 20%, dok je u isto

vrijeme proizvodnja ostalih vrsta, pretežno kromnih gornjih i odjevnih koža, povećana za ~75%. Udio zemalja u razvoju u proizvodnji površinskih koža dosegao je 30,8% svjetske proizvodnje.

Ukupna vrijednost godišnje svjetske proizvodnje gotovih koža procjenjuje se sa ~32 milijarde SAD dolara, a udio je govedih koža u tome ~80%. Za proizvodnju obuće troši se ~75% svjetske proizvodnje gotovih koža.

Tablica 6
RAZVOJ PROIZVODNJE GOTOVIH KOŽA OD 1960. DO 1975.

Način prodaje koža	Jedinica mjere	Godina proizvodnje				Omjer proizvodnje 1975. i 1960. %
		1960	1965	1970	1975	
Po težini	kt	610	570	500	480	78,7
Po površini	10 ⁶ m ²	560	732	850	980	175,0

Kožarska industrija SFRJ razmjerno je razvijena i ima znatnu tradiciju, osobito u Sloveniji i Hrvatskoj. Industrija kože i obuće u SFRJ stvara 2,1% društvenog proizvoda, zapošljuje 2,9% radnika od ukupnog broja zaposlenih i raspolaže sa 0,9% vrijednosti osnovnih sredstava čitave industrije. Udio je industrije kože i obuće u izvozu, međutim, viši i iznosi prosječno oko 6,5%, pri čemu izvoz nadmašuje uvoz za ~70%.

Tablica 7
PRERADA SIROVIH KOŽA U SFRJ 1976.

Vrsta sirovih koža	Težina kt	Nabavka iz inozemstva %
Govede	86,0	34
Sitne	16,5	45
Svinjske	30,0	65

Tablica 8
PROIZVODNJA GOTOVIH KOŽA I KRZNA U SFRJ 1976.

Vrsta proizvoda	Jedinica mjere	Količina
Đonske i tehničke kože	kt	4,5
Krupne gornje kože	10 ⁶ m ²	14,3
Sitne kože	10 ⁶ m ²	3,0
Krzna	10 ⁶ m ²	2,6
Svinjske kože	10 ⁶ m ²	6,2

Preradba sirovih koža u SFRJ 1976. godine vidi se u tabl. 7. Znatno se dio sirovih koža uvozi. Proizvodnja gotovih koža i krzna u istoj godini prikazana u tabl. 8. Udio SFRJ u ukupnoj svjetskoj proizvodnji iznosi 0,93% đonskih i tehničkih koža i 2,6% ostalih vrsta gotovih koža.

LIT.: E. Stiasny, Gerbereichemie (Chromgerbung). Theodor Steinkopff, Dresden-Leipzig 1931. — J. S. Wilson, Modern practice in leather manufacture. Reinhold Publishing Corporation, New York 1945. — W. Hausam, Die Bakteriologie in der Lederindustrie. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart 1946. — V. Kubelka, Koželužské analyzy a zkoušení usní. Čs. společnost koželužských chemiků, Brno 1946. — V. Kubelka, Koželužství. Čs. společnost koželužských chemiků, Brno 1947. — V. Kubelka, V. Nemec, I. Binko, Trísiliva rostlinná. Vědeckotechnické vydavatelství, Praha 1951. — L. Meunier, C. Vaney, La tannerie. Gauthier-Villars, Paris 1951—52. — I. i H. Möllering, Verfahren der Gerbereichemie. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart 1952. — F. Stather, Haut- und Lederfehler. Julius Springer Verlag, Wien 1952. — A. H. Michailov, Химия дубящих веществ и процессов дубления. Гизлегром, Москва 1953. — B. Gložić, Kožarstvo I. Tehnička knjiga, Zagreb 1954. — Z. Bayer, Poznavanje sirovih koža. Inženjerski biro, Zagreb 1955. — M. Bergmann, W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Julius Springer Verlag, Wien 1931—1955. — K. H. Gustavson, The chemistry of tanning processes.

Academic Press, New York 1956. — F. Lorenz, Rauchwarenkunde. Volk und Wisseneigener Verlag, Berlin-Leipzig 1956. — A. C. Brill, Gerbereimaschinen. Eduard Roether Verlag, Darmstadt 1959. — H. B. Чернов, Технология кожи и меха. Государственное научно-техническое издательство, Москва 1959. — B. Gložić, Poznavanje gotovih koža. Viša tehnološka škola, Karlovac 1961. — Kožarsko-taninski priručnik. Društvo kožara i obučara u NRH, Zagreb 1961. — L. Masner, Úprava usní. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962. — G. Otto, Das Färben des Leders. Eduard Roether Verlag, Darmstadt 1962. — W. T. O'Flaherty-Roddy, R. M. Loller, The chemistry and technology of leather. Reinhold Publishing Corporation, New York 1956—1964. — F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. Akademie Verlag, Berlin 1967. Gerbefibel. BASF, Ludwigshafen/Rhein 1955—1967. — G. Bravo, J. Trupke, 100 000 Jahre Leder. Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart 1970. — И. И. Страхов, Химия и технология кожи и меха. Легкая индустрия, Москва 1970. — Gerben-Färben-Zurichten. Bayer, Leverkusen 1974. — J. Kolar, Tehnologija organskih štavnihi materija i biljnosintetske štave. Viša tehnološka škola, Karlovac 1976. — И. П. Страхов, Отделка кож. Легкая индустрия, Москва 1976. — О. Г. Радченко, Оборудование и механизация кожевенных заводов. Легкая индустрия, Москва 1977.

B. Gložić

KRATKI SPOJEVI U TROFAZNIM ELEKTRIČNIM MREŽAMA i postrojenjima nastaju kad se ošteti ili, iz bilo kojeg razloga, nestane izolacija među dijelovima mreže ili postrojenja koji se u normalnom pogonu nalaze na različitim potencijalima. Proboj izolacije nastaje djelovanjem prenapona u mreži ili zbog starenja i mehaničkog oštećenja ili nanošenja vodljivih slojeva na izolacije. Neposredno premoštenje izolacijskog razmaka metalnim vodičem rjeđi je uzrok kvara u visokonaponskim mrežama.

Za vrijeme kratkog spoja kroz dijelove elektroenergetskog sustava teku znatno veće struje nego u normalnom pogonu. Zbog toga se povećavaju toplinska i mehanička naprezanja, pa je prilikom projektiranja postrojenja i mreža takvom izuzetnom pogonskom stanju potrebno posvetiti osobitu pažnju. Osim neposrednih štetnih posljedica, (oštećenje dijelova postrojenja i mreže), kratki spoj obično uzrokuje prekid opskrbe energijom u manjem ili većem području oko mjesta kvara, što ovisi o brzini i selektivnosti zaštite te o stabilnosti elektroenergetskog sustava u promijenjenom stanju. Velike struje štetno utječu i na informacijske prijenosne sustave. Za vrijeme kratkih spojeva sa zemljom u okolišu uzemljivača, kroz koje protječu struje, pojavljuju se na površini zemlje razlike potencijala. One mogu imati tolike vrijednosti da su opasne za živa bića. Za izbor i dimenzioniranje mrežnih zaštitnih uređaja potrebno je poznavati i najmanje vrijednosti struja kratkog spoja.

Kvarovi u mreži mogu biti poprečni i uzdužni. Poprečni kvarovi nastaju spojem između vodiča različitih faza i faznih vodiča sa zemljom, dok su prekidi faznih vodiča uzdužni kvarovi. S obzirom na broj istodobnih kvarova na različitim mjestima u mreži razlikuju se jednostruki i višestruki kratki spojevi.

Vrste kratkih spojeva razlikuju se prema broju međusobno kratko spojenih faza i prema tome da li postoji spoj sa zemljom. Spoj jedne faze sa zemljom najčešći je kvar. Takav kvar naziva se dozemnim spojem ako je zvjezdaste transformatora izolirano ili ako je mreža kompenzirana na dozemni spoj pomoću prigušnice u zvjezdastu transformatora. Dozemni spoj ne smatra se kratkim spojem, jer mreža može neko vrijeme ostati u pogonu i pored postojanja spoja jedne faze sa zemljom. Ako je, međutim, zvjezdaste neposredno uzemljeno ili uzemljeno preko impedancije male vrijednosti, spoj jedne faze sa zemljom naziva se jednopolnim kratkim spojem, jer tada kroz mrežu protječu povećane struje, pa je potrebno što prije isključiti dio mreže u kojem se pojavio takav kvar. Osim jednopolnog kratkog spoja, u mrežama može nastati dvopolni kratki spoj (spoj dviju faza), dvopolni kratki spoj s istodobnim spojem sa zemljom i trolni kratki spoj (spoj svih triju faza; sl. 1).

Struje i naponi za vrijeme trajanja kratkog spoja mogu se odrediti mjerenjem u stvarnom sustavu, mjerenjem na fizičkom modelu ili računski pomoću matematičkog modela sustava. S obzirom na točnost koja se traži, a zbog pojednostavnjenja fizičkog ili matematičkog modela sustava, za različite naponske