

TRƯỜNG ĐẠI HỌC TÔN ĐỨC THẮNG

KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG

CÔNG NGHỆ THUỘC DA

TS. Nguyễn Quang Khuyển

Email: ngkhuyen@gmail.com

ĐTDD: 0908 207020

Chương 5: THUỘC LẠI (RETANNING)

MỤC ĐÍCH

Da sau khi thuộc phèn Crom-còn gọi là da phèn(Wet-blue), đã được thay đổi căn bản về cấu tạo hóa học. Điều nhận thấy rõ nhất đó là:Da phèn không bị vi khuẩn làm cho hư thối. Tuy nhiên nó chỉ là bán thành phẩm,phải tiếp tục được xử lý tiếp ở công đoạn tái thuộc(Retanning) và công đoạn sơn da (Finishing).

Mục đích của tái thuộc

- Làm cho da có các tính chất ,màu sắc phù hợp với yêu cầu sử dụng.
- Làm cho con da được đồng đều,tăng diện tích sử dụng và từ đó tăng giá trị kinh tế.

Các bước công đoạn của tái thuộc

- Phân loại da phèn(Selection).
- Ép nước(Samming).
- Cưa da(Splitting).
- Bào da(Shaving).
- Trung hòa(Neutranlization).
- Thuộc lại(Retanning).
- Nhuộm da (Dyeing).
- Ăn dầu(Faliquoring).
- Etir (Setting out).
- Sấy khô(Drying).
- Vò mềm(Vibration stacking).
- Cắt tỉa(Treaming).
- Phân loại (Selection).

CÁC CÔNG ĐOẠN CHUẨN BỊ

Phân loại thuộc da crôm

- Da trâu bò là nguyên liệu tự nhiên (đặc biệt da nguyên liệu của nước ta), có rất nhiều khuyết tật.
- Các khuyết tật chủ yếu là : Các vết cào xước, các vết ve cấn, các vết dao phạm khi giết mổ... và các khuyết tật khác.
- Việc phân loại cần phải làm kỹ để đưa các loại da phèn phù hợp với mặt hàng cần sản xuất để đạt chất lượng và tăng giá trị sử dụng.

Phân loại da thuộc crôm theo chất lượng bề mặt

Đây là cách phân loại thông thường nhất .Da được phân loại thành 4 nhóm chất lượng bề mặt.

Loại 1:Da dùng làm các loại da giữ nguyên mặt (Da full grain). Đây là các loại da tốt nhất. Mặt da không có hoặc rất ít các khuyết tật. Diện tích sử dụng hữu ích trên 90% diện tích của cả con da. Loại da này thường dùng để sản xuất các loại da như :Nappa, Nubuck, Crazy Horse, Anilin ,Da áo, Da găng tay cao cấp, Oil nubuck...

Phân loại da thuộc crôm theo chất lượng bề mặt (tt)

Loại 2: Da dùng làm các loại da chà mặt nhẹ. Mặt da có ít các khuyết tật và không ăn sâu vào bề mặt da. Diện tích sử dụng hữu ích trên 80% diện tích của cả con da. Loại da này thường dùng để sản xuất các loại da như :Nappa loại 2, Da găng tay, Da pament (Cow box)...

Loại 3: Da dùng làm các loại da chà mặt (Corrected grain). Mặt da có nhiều các khuyết tật trên bề mặt da. Diện tích sử dụng hữu ích trên 70% diện tích của cả con da. Loại da này thường dùng để sản xuất các loại da như: Da mũ giày(Shoes upper), các loại da in sẵn nhuộm làm bóp ví....

Phân loại da thuộc crôm theo chất lượng bề mặt (tt)

Loại 4: Đây là loại da xấu, thường dùng làm các loại da chà mặt và in sần(Embossed). Mặt da có nhiều các khuyết tật in sần trên bề mặt da. Diện tích sử dụng hữu ích dưới 70% diện tích của cả con da. Loại da này thường dùng để sản xuất các loại da như :Da làm giày bảo hộ lao động, các loại da in sần lớn....

Phân loại da thuộc crôm theo độ dày

Tuỳ theo loại da và mục đích sử dụng, các loại da có độ dày khác nhau. Thông thường nhất người ta thường sản xuất các loại da có độ dày:

- ❖ Da nappa 1,2-1,4 mm cho sản xuất giày nữ.
- ❖ Da nappa 1,4-1,6 mm cho sản xuất giày nam.
- ❖ Da nubuck 1,2-1,4 mm cho sản xuất giày nữ.
- ❖ Da nubuck 1,6-1,8 mm cho sản xuất giày nam.
- ❖ Da crazy horse 1,8-2,0 mm cho sản xuất giày nam.
- ❖ Da shoes upper 1,4-1,6 hoặc 1,6-1,8 mm cho sản xuất giày nam.
- ❖ Da shoes upper 1,8-2,0 mm cho sản xuất bảo hộ lao động.

Phân loại da thuộc crôm theo tuổi và giới tính

- **Da bò con:** Loại da này thường dùng làm găng tay thời trang.
- **Da bò đực:** Loại da này có cấu tạo sợi chặt chẽ nên thường dùng làm các loại da yêu cầu mặt đánh như : Nappa láng, nubuck, crazy horse, patten...
- **Da bò cái:** Loại da này có cấu tạo sợi lỏng lẻo nên thường dùng làm các loại da như :Nappa milling, da vò, da bọc nệm (furniture), da găng tay...

ÉP NƯỚC

- Da tươi có khoảng 70 – 72% nước.
- Da phèn (wet blue) có 60 – 65% nước.
- Da sau khi thuộc phèn crôm thường có độ ẩm khoảng 70%, cần ép nước để có độ ẩm khoảng 55-60%, phù hợp cho công đoạn xẻ, bào. Ngoài ra khi ép nước, các phần rỗng trong da sẽ bị nén xuống, khi cưa bào sẽ có độ dày chính xác hơn. Trọng lượng tương đối ổn định để tính toán cho hóa chất trong công đoạn sau.
- Da được ép nước qua máy ép nước chuyên dùng.

CƯA DA

Da phèn bò có độ dày trung bình 2,5 - 4,0 mm, da trâu có độ dày 3,0 – 8 mm, nhưng không đồng nhất trên toàn bộ diện tích con da. Dày nhất là phần mông và phần đầu. Mỏng nhất là phần bụng.

Cưa da nhằm 2 mục đích

- Điều chỉnh độ dày phù hợp để công đoạn bào được dễ dàng hơn.
- Thu hồi lớp ruột để sản xuất da ruột.
- Cưa da có thể thực hiện lúc tẩy lông gọi là cưa da vôi, cưa da sau lúc da phèn gọi là cưa da phèn.

CƯA DA

Cưa da vô

Ưu điểm: Giảm độ dày tiết kiệm được hóa chất trong các công đoạn sau, da phẳng ít bị nhăn.

Nhược điểm: khó phân loại mặt da để định mặt hàng, độ chính xác kém.

Cưa da phèn

Ưu điểm: dễ phân loại, định mặt hàng, độ dày chính xác, thu hồi được lớp da ruột nhiều.

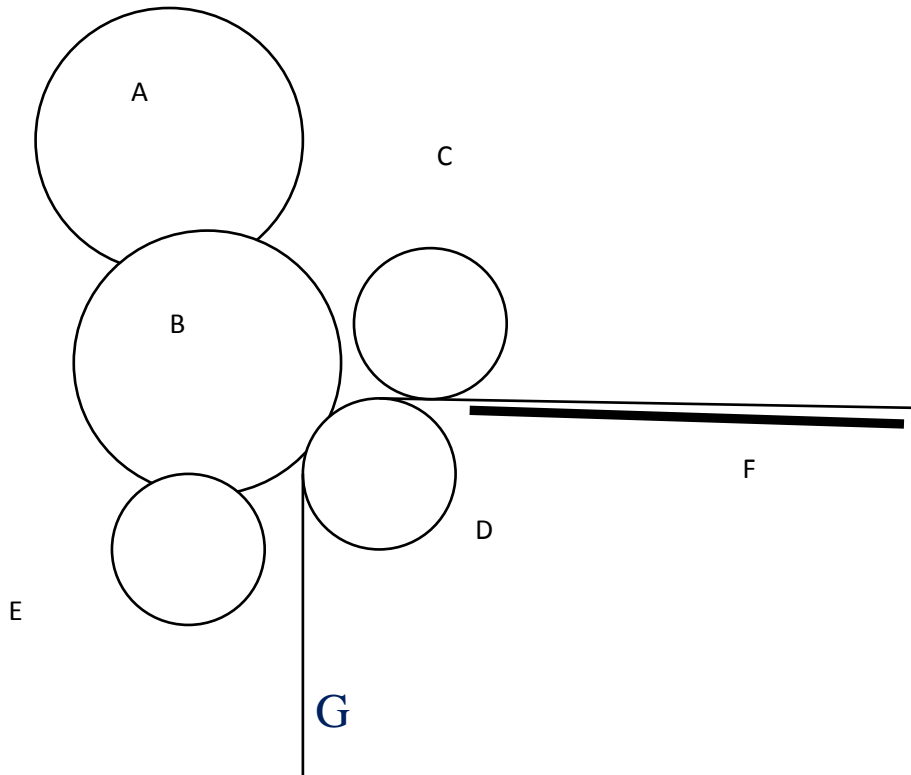
Nhược điểm: da bị nhăn bề mặt và diện tích mặt ít hơn so với da vô.

Da được cưa bằng máy cưa chuyên dùng.

BÀO DA

Mục đích nhằm hiệu chỉnh lại độ dày chính xác theo yêu cầu mặt hàng.

Da được bào bằng máy bào chuyên dùng.



A: Đá mài.

B: Trục dao bào.

C: Trục đỡ

D: Trục nén.

E: Chả bụi

F: Bàn đỡ.

G: Con da.

MÁY BÀO DA

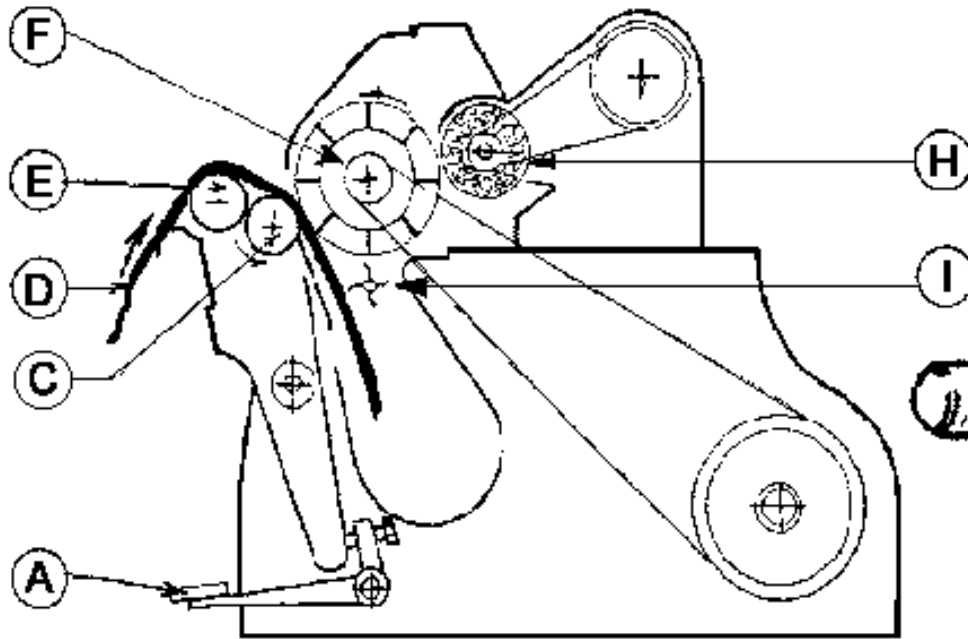


Fig.1 Shaving Machine



Fig.2 Shaving Cylinder (Blade)

The skin (D) is fed past a feed roller (E), and then between the thickening feed roller (C) and the shaving cylinder (F). The thickening feed roller is engaged by pressing the foot pedal (A) and can be adjusted towards or away from the shaving knife depending on the final substance that is required. The shaving cylinder is kept sharp by regularly sharpening the blade using a grind stone (H), and the impeller (I) spins anti-clockwise to ensure that the skin does not become wrapped around the shaving knife.

THUỘC LẠI DA (RETANNING) (tt)

**Thuộc lại gồm các công đoạn chế biến da trong
thùng quay (Drum),
bao gồm các công đoạn:**

- **Trung hòa.**
- **Thuộc lại.**
- **Nhuộm.**
- **Ăn dầu.**

Trung hòa

- Da phèn crôm sau khi kết thúc quá trình thuộc có pH 3,7-3,8.
- Độ axít sẽ tăng lên trong thời gian vắt mề và lưu kho, da thuộc crôm để lưu kho càng lâu, độ axít càng tăng lên, do sự thủy phân sulphat Crôm, tạo nên axít sulphuric tự do có trong da pH giảm xuống còn 3,5-3,6.

Trung hòa (tt)

- Da có cấu tạo chủ yếu bằng các sợi collagen, gồm hai nhóm chức chính là nhóm Amin($-\text{NH}_2$) và nhóm acid ($-\text{COOH}$). Trong môi trường chúng phân ly thành các nhóm mang điện.
- Tùy theo môi trường pH mà da mang điện tích dương hoặc âm. Tại một pH thích hợp, da sẽ mang điện tích trung tính. Điểm đó gọi là điểm đẳng điện.
- Trong môi trường acid mạnh, da thuộc crôm mang điện tích dương. Trong khi đó, hầu hết các hóa chất tái thuộc chỉ xuyên tốt vào da trong môi trường acid yếu, hoặc rất yếu.
- Nên phải nâng pH lên.

Trung hòa (tt)

Mặt khác, do yêu cầu vệ sinh của người sử dụng, da thuộc thành phẩm cần có pH trung tính để không làm hại da (Của người sử dụng) khi mang đồ dùng bằng da. Do vậy cần phải tiến hành công đoạn trung hòa.

Hóa chất sử dụng trong công đoạn trung hòa

Quá trình trung hòa được tiến hành với các muối kiềm của các axit yếu như :

NaHCO₃: có tính trung hòa mạnh, pH dung dịch = 5 –7, khả năng xuyên sâu kém.

Bicarbonat Natri: Có tính trung hòa mạnh, pH dung dịch trung hòa khoảng 5-7. Khả năng xuyên sâu kém.

Formiat Natri, Acêtat Natri HCOONa/CH₃COONa: Có tính trung hòa yếu, pH dung dịch trung hòa khoảng 4-5. Khả năng xuyên sâu tốt. Thường dùng để trung hòa các loại da mặt đánh như da mũ giày...

Hóa chất sử dụng trong công đoạn trung hòa (tt)

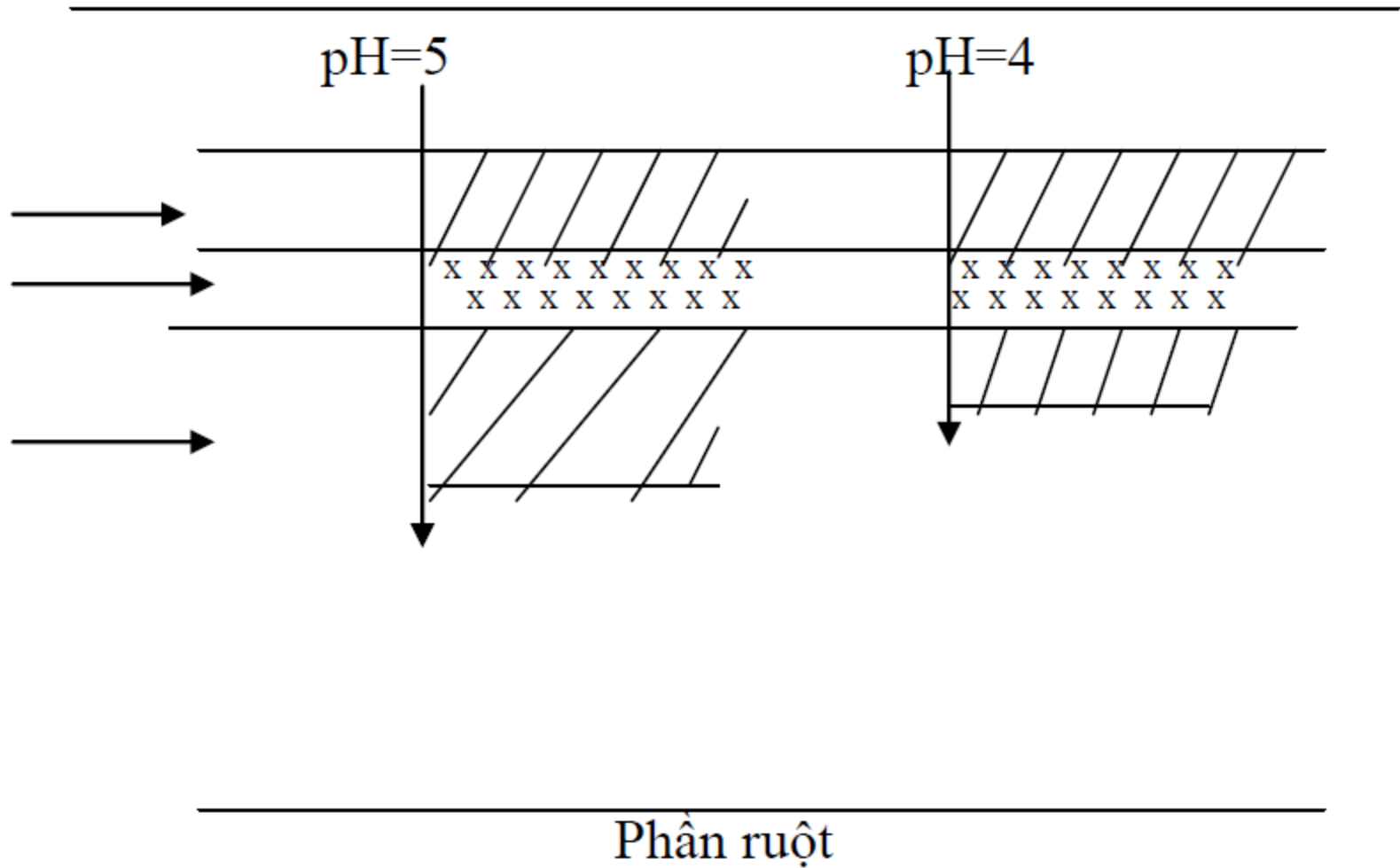
- Bicarbonat amonium (Hay còn gọi là bột nở): Có tính trung hòa yếu, pH dung dịch trung hòa khoảng 5-7. Khả năng xuyên sâu tương đối tốt. Thường dùng để trung hòa các loại da mềm như da bọc nệm...
- Trung hòa bằng các Syntan trung hòa: Gần đây, các hãng hóa chất sản xuất các syntan trung hòa như Tanigan PAK, PFN, (hãng Bayer) Syntex KSN (hãng pháp)... Da được trung hòa triệt để hết độ dày, các tác nhân mang tính âm như dầu sulpho hóa, dầu sulphit hóa, phẩm nhuộm trực tiếp... sẽ xuyên sâu và phân bố đều suốt độ dày.
- Một số loại còn hỗ trợ sự xuyên và phân tán các hóa chất dùng trong công đoạn sau.

Ảnh hưởng của quá trình trung hòa đến độ xuyên của hóa chất vào da

- Quá trình trung hòa có ảnh hưởng rất lớn đến sự xuyên thấm hóa chất vào da.
- Mức độ pH trung hòa càng cao, hóa chất dùng trong công đoạn tái thuộc càng dễ xuyên sâu vào da.
- Tuy nhiên khi pH trung hòa cao mặt da sẽ càng mềm, cho nên da dễ bị lỏng mặt. Nếu pH càng thấp thì mặt da càng cứng,

Độ xuyên và sự phân bố của hóa chất theo pH

Mặt da



Kiểm tra khả năng trung hòa

- Mức độ trung hòa tùy thuộc vào loại da cần sản xuất.
- Việc xác định pH trung hòa được thực hiện bằng cách nhỏ vài giọt dung dịch chỉ thị màu Bromuacrezol xanh lên tiết diện cắt của da.
- Quan sát màu của thuốc thử sẽ biết được mức độ của sự trung hòa.
- Nếu toàn bộ tiết diện có màu xanh xẫm, điều đó cho thấy toàn bộ tiết diện của da đã được trung hòa triệt để.

Yêu cầu của sản phẩm thuộc lại

Thuộc lại là một trong những công đoạn quan trọng của phân tái thuộc. Thuộc lại nhằm đạt được các tính chất của da thành phần như :

- Độ đầy đặn (fulness).
- Mặt cật chặt chẽ (Tight grain).
- Độ mềm mại (softness).
- Đồng đều màu nhuộm (Levelness of dyeing).
- Độ mịn và phẳng của mặt cật (fineness and smooth of the grain).
- Các tính chất cơ lý như (physical properties):
 - ✓ Độ đàn hồi (Elasticity)
 - ✓ Khả năng in (Embossing ability).
 - ✓ Khả năng hấp thụ (Absorbency)
 - ✓ Khả năng đánh mặt cật (Buffing).

Các hóa chất thuộc lại

- ❖ Các chất thuộc tổng hợp (Synthetic tanning materials - Syntan).
- ❖ Các chất thuộc thảo mộc (Vegetable tanning materials).
- ❖ Các nhựa tanin (Resins).
- ❖ Các phức crôm – Syntan (chrome-Syntan complexes).
- ❖ Các chất thuộc khoáng (mineral tanning materials).
- ❖ Các chất thuộc hoạt tính (Reactive tanning materials).

Các chất thuộc tổng hợp (Synthetic tanning materials)

- Chất thuộc tổng hợp-còn gọi là syntan, là chất hữu cơ, có khả năng kết hợp được với các nhóm chức của collagen. Chúng có tính năng thuộc nhưng yếu. Trong thành phần hóa học của syntan có chứa nhóm chức sulpho(-SO₃)- tạo liên kết hydro với các nhóm chức của collagen. Ngoài ra nhóm này còn làm tăng khả năng tan trong nước của syntan.
- Theo tính chất thuộc, syntan được chia làm 4 loại

Loại 1: Syntan trợ (Còn gọi là syntan hỗ trợ)

➤ Là sản phẩm trùng ngưng của Naphtalen. Loại syntan này không có khả năng thuộc hoặc chỉ có tính thuộc rất yếu, chúng chỉ có khả năng trợ giúp một số tính chất như ổn định pH của dung dịch trung hòa và trợ giúp khả năng xuyên, khuếch tán các chất thuộc khác.

➤ Ngoài ra chúng còn làm tăng khả năng khuếch tán các hóa chất thuộc lại khác và làm đầy các khoảng trống giữa các bó sợi.

Loại 2: Syntan thay thế

- Là sản phẩm trùng ngưng của phenol, có khả năng thuộc được da và thay thế được các chất thuộc khác và làm đầy các khoảng trống trong các bó sợi, nên thường dùng để làm đầy trong quá trình thuộc lại.
- Là sản phẩm trùng ngưng của phenol có 1 hay nhiều nhóm sulpho ($-HSO_3$) hay không có nhóm sulpho.

Loại 2: Syntan thay thế

- Là sản phẩm trùng ngưng của phenol, có khả năng thuộc được da và thay thế được các chất thuộc khác và làm đầy các khoảng trống trong các bó sợi, nên thường dùng để làm đầy trong quá trình thuộc lại.
- Là sản phẩm trùng ngưng của phenol có 1 hay nhiều nhóm sulpho ($-HSO_3$) hay không có nhóm sulpho.

Loại 3: Syntan complex

- Acid Ligninsulphoric.Lignine - được chiết xuất từ gỗ.
- Syntan complex là hợp chất của acid Ligninsulphoric với các muối của các kim loại có tính chất thuộc da như: Al, Cr hoặc Zr.

Loại 4: các phức kim loại Syntan

Các phức kim loại Syntan là những hợp chất của acid lignin Sunformic với các muối của các kim loại có tính chất thuộc như: Al, Cr, Zr.

- Cr: sử dụng nhiều nhất: (Cr^{+6} , Cr^{+3}). Như : $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$
- Nhóm OH nhiều hay ít thể hiện tính kiềm. (Schor lemen). Thông thường 33 Sh thì thuộc xuyên, 45 Sh thì thuộc mặt.
- $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ có tính chất thuộc vì: Cr^{3+} và OH tạo cầu nối đủ dài.
- Acid lignin sunformic.
- Hiện nay người ta thường sử dụng những phức kim loại của Al, Cr, phức Cr có ưu điểm bền nhiệt.
- Al: hỗ trợ tạo điều kiện thuận lợi khi chà mặt, ánh sáng da ruột nubuck...

Syntan làm trắng

➤ Dùng để làm trắng da thuộc. Đó là các phức hợp có dẫn xuất từ Naphtalen và các oxyt kim loại. Sử dụng nhiều nhất là xít Titan. Trên thị trường có các sản phẩm như: Basyntan (DLX), Basyntan (DLE), WL của BASF; Tanigant 3LN, LH của Bayer; Sandotan BVL, WZ của Sandoz...

Liên kết hoá học giữa syntan và sợi da.

➤ Liên kết ion.

➤ Liên kết hydro.

➤ Liên kết cộng hóa trị.

Các chất thuộc thảo mộc (Vegetable tanning materials)

Các chất thuộc thảo mộc là các chất được chiết xuất từ thiên nhiên. Đó là hợp chất của các chất hữu cơ mạch vòng, Chủ yếu là các dẫn xuất của Phenol hoặc Naphtalen.

Tanin thảo mộc được chia làm 2 loại chính

Tanin thủy phân.

Đó là các Ester như:

- Ester của acid galic và đường.
- Ester của acid elagic và đường.
- Ester của acid phenolcarboxyl và glycol.
- Ester của acid Polyphenolcarboxyl và glycol.

Các chất thuộc thảo mộc (Vegetable tanning materials) (tt)

Tanin trùng ngưng.

Đó là các hợp chất của Flavan-3 hoặc Flavan -3,4

- Hợp chất flavan- 3
- Hợp chất flavan 3-4
- Hợp chất của hydroxy stiben
- Hợp chất của piceatanol

Phản ứng của tanin với sợi da

Chúng là các chất thuộc yếu và tạo liên kết với các nhóm chức của sợi da bằng các liên kết cộng hóa trị hoặc liên kết hydro.

- Liên kết hydro.
- Liên kết cộng hóa trị.