

基于天然抗菌剂的涤麻鞋材 整理工艺与性能研究

弓太生^{1,2}, 穆学慧¹, 郭永刚³, 郭思逸¹

(1. 陕西科技大学设计与艺术学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心
(陕西科技大学), 陕西 西安 710021; 3. 际华三五五皮革皮鞋有限公司, 河南 漯河 462000)

摘 要:以中草药黄芩的提取物黄芩甙为抗菌剂、以涤麻织物为基材,通过浸轧工艺制备出抗细菌/真菌鞋材。优化后的整理工艺条件为:整理液 pH 值为 4.5,整理液浓度 2 g/L,浸渍温度 55 ℃,焙烘温度 95 ℃,焙烘时间 6 min。整理后的抗菌涤麻织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、红色毛癣菌和白色念珠菌的抑菌率均在 90%以上,达到国家技术标准 QB/T 2881—2013《鞋类和部件抗菌性能技术条件》中所规定的评价标准,同时,织物的相关物性有所改变。

关键词:黄芩甙;涤麻;工艺优化;抗菌性能

中图分类号 TS 94 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-001-002

Study on finishing technology and properties of polyester ramie shoe material treated with natural antibacterial agent

GONG Taisheng^{1,2}, MU Xuehui¹, GUO Yonggang³, GUO Siyi¹

(1. College of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Jihua 3515 Leather and Leather Shoe Co. Ltd., Luohe 462000, China)

Abstract: To prepare antibacterial and antifungal shoe material, *baicalin*, extracted from Chinese herbal medicine *Scutellaria baicalensis*, was used to finish polyester ramie by padding process. The optimized finishing process conditions are as follows: the pH of finishing solution of 4.5, the concentration of finishing solution of 2 g/L, the soaking temperature of 55 ℃, the baking temperature of 95 ℃, and the baking time of 6 minutes. The bacteriostatic rate of finished fabrics exceeds 90% against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *trichoderma gautum* and *Candida albicans*, reaches the national technical standard QB/T 2881—2013 “Technical conditions for antimicrobial properties of footwear and components”. The physical and mechanical properties of finished fabrics change accordingly.

Key words: *Baicalin*; polyester ramie; process optimization; antibacterial performance

前 言

作为中草药大国,我国关于中草药的研究有着深

厚悠久的历史。研究表明,许多中草药具有抗菌消炎的功效,其良好的生物相容性和对人体的低毒副作用是其他合成抗菌材料所无法比拟的优点。课题组对天然抗菌鞋材也开展了多项研究^[1-3]。随着抗菌技术的不断发展,越来越多的中药草被应用在抗菌领域^[4-5],黄芩因其显著的抗菌消炎作用,常用于医药领域。目前,在医药学界,黄芩提取物黄芩甙已被制成片剂、注射剂以及外用膏剂^[6-7]等,用于某些感染性和变态反应疾病的治疗中,并在临床试验中取得了较好疗效^[8]。

本文采用涤麻鞋里布为整理基布,对黄芩甙-涤麻鞋材的抗菌整理工艺进行优化。通过设计单因素试验,探究浸渍温度、整理液 pH、焙烘时间和焙烘温度对整理后涤麻鞋里布抗菌效果及物理机械性能的影响,并根据试验结果,设计正交试验,得出最优的浸轧整理工艺条件,同时,对经最优工艺整理后的涤麻织物的相关性能进行测试。

1 试验部分

1.1 试验材料

涤麻鞋里布(混纺比 70:30, 219 g/m²);
黄芩甙 85%, BR, 西安天丰生物科技有限公司;
环保 2D 树脂, S45, 中山市蓝翔树脂有限公司;
MgCl₂, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司;
脂肪醇聚氧乙烯醚, AR, 山东优索化工科技有限公司;

渗透剂 JFC, 工业品, 上海金百涤日化精品微利店;

磷酸二氢钾, AR, 西安化学试剂厂;

磷酸氢二钠, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌, 陕西省微生物研究所;

红色毛癣菌, 美国 sigma 公司。

1.2 仪器及设备

数字式织物透气量仪(YG(B)461D)、织物强力机(YG(B)026H-250), 温州市大荣纺织仪器有限公司;

立式小轧车(LP-400), 佛山市南海区宏信机械设备有限公司;

生化培养箱(LRH-250), 上海一恒科学仪器有

限公司;

手提式不锈钢压力蒸汽灭菌器(SYQ-DSX-280B), 上海申安医疗器械厂;

水浴恒温振荡器(SHA-CA), 精达电器集团有限公司;

数显鼓风干燥箱(GZX-9070 MBE), 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

水浴恒温振荡器(SHZ-C), 上海浦东物理光学仪器厂;

无菌操作台(VD-850), 苏州净化设备有限公司;

数字酸度计(PHS-25CPH), 上海市大普仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 黄芩甙在涤麻鞋用织物上的抗菌整理

(1) 工艺流程

配置质量浓度为 2 g/L 的黄芩甙整理液, 采用二浸二轧工艺进行抗菌整理。

浸轧工艺流程: 称量→浸渍→轧压→浸渍→轧压→预烘→焙烘→水洗→干燥→称量。

(2) 设置单因素试验

根据以上工艺流程, 以浸渍温度、整理液 pH、焙烘温度和焙烘时间为影响因素, 设置单因素试验。设置浸渍温度范围为 30~70 °C、整理液 pH 值为 3~7、焙烘温度为 80~120 °C、焙烘时间为 4~8 min。

1.3.2 抗菌涤麻鞋里布的性能检测

(1) 抗菌性能检测

参照 GB/T 20944.3—2008《纺织品 抗菌性能的评价 第3部分:振荡法》对整理后的涤麻织物进行抗菌性能检测^[9]。

(2) 物理机械性能检测

分别参照标准 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能》^[10]、GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测定》^[11]、GB/T 8424.2—2001《纺织品 色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》^[12]、GB/T 18318.1—2009《纺织品 弯曲性能的测定 第1部分:斜面法》^[13], 对整理后的涤麻抗菌基布进行物理机械性能、透气性、白度、抗弯刚度测试^[7-10]。

1.3.3 二浸二轧工艺的优化

根据单因素试验结果, 设计正交试验方案, 对浸

轧工艺的整理条件进行优化,并对按优化工艺条件整理的抗菌涤麻鞋用织物进行抗菌性能和物理机械性能测试。

2 结果与讨论

2.1 浸渍温度对整理后涤麻织物抗菌性能的影响

其他条件一定,在浴比为 1:30,整理液 pH 值为 5,焙烘温度为 90℃,焙烘时间为 6 min 的条件下,设置以 10 为梯度,范围在 30~70℃之间的浸渍温度条件,用黄芩甙溶液对涤麻鞋用织物进行抗菌整理,并对整理后所得的抗菌鞋用织物的性能进行对比研究。

经不同浸渍温度整理后的涤麻抗菌鞋用织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和红色毛癣菌的抑菌率如表 1 所示。

表 1 经不同浸渍温度整理后的涤麻织物的抑菌率

Table 1 Bacteriostatic rate of polyester ramie fabrics treated with different impregnation temperatures

温度/℃	抑菌率/%			
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌	红色毛癣菌
30	85.0	83.5	79.6	80.3
40	88.2	85.0	82.5	83.8
50	94.2	93.0	88.2	86.7
60	92.2	91.7	85.5	86.3
70	83.6	87.9	81.4	81.6

从表 1 可知,随着浸渍温度的升高,整理后的涤麻鞋用织物(简称抗菌织物)对上述 4 种菌的抑菌率先上升、后下降。其中,当浸渍温度为 50℃时,抗菌织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和红色毛癣菌的抑菌率最高,分别为 94.2%、93%、88.2%、86.7%。当温度继续上升到 60℃时,抑菌率开始出现小幅下降,但对细菌的抑菌率仍在 90%以上,对白色念珠菌和红色毛癣菌的抑菌率在 85%以上,此时抑菌效果仍符合国家标准。温度继续上升,抗菌织物对细菌和真菌的抑菌性下降到国家对抗菌鞋部件所要求的标准以下。

从分子运动学可知,提高温度可以促进黄芩甙向抗菌织物内部的迁移和吸附,使得最终整理到织物上的有效抗菌成分黄芩甙的含量增多;但随着温度的上升,高温条件会对织物纤维产生一定的破坏作用,纤维表面附着的有效抗菌成分黄芩甙发生解吸和反向

迁移,因此当浸渍温度达到 70℃时,整理后的抗菌涤麻鞋用织物的抑菌性不满足国家标准要求。

根据以上分析,后续研究则以抗菌整理后涤麻织物的抑菌率为主要衡量指标,将浸渍温度控制在 40~60℃范围内。

2.2 整理液 pH 对整理后涤麻织物抗菌性能的影响

以 1 个 pH 值单位为梯度,使用冰乙酸或氢氧化钠调节整理液 pH 值,配置范围在 3~7 之间的不同整理液;在其他条件一定,浴比为 1:30,浸渍温度为 50℃,焙烘温度为 90℃,焙烘时间为 6 min 的条件下,用不同 pH 值的整理液对涤麻鞋用织物进行抗菌整理。整理后的抗菌织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和红色毛癣菌的抑菌率如表 2 所示。

由表 2 数据可知,整理液 pH 对整理后的抗菌涤麻鞋用织物的抑菌率影响较大。当 pH 值从 3 增加到 5 时,抗菌织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和红色毛癣菌,这 4 种菌的抑菌性逐渐增加。这是由于随着整理液碱度的提高,涤麻纤维逐步发生水解,分子结构变得疏松,有利于黄芩甙进入纤维分子结构中。当整理液 pH 值为 5 时,经整理后的涤麻织物对细菌、真菌的抑菌率达到最大值;随着 pH 值的继续增大,整理后的涤麻织物抑菌性又转而降低,其主要原因是:(1)黄芩甙与氢氧化钠生成钠盐,使得其与涤麻织物的结合能力下降,导致织物的抑菌性降低。(2)黄芩甙在空气中氧气以及黄芩酶的作用下,6 位上的羟基被氧化,黄芩甙的有效成分降低,从而导致抑菌性下降。

表 2 经不同整理液 pH 整理后的涤麻织物的抑菌率

Table 2 Bacteriostatic rate of polyester ramie fabrics treated with finishing solutions of different pH values

整理液 pH	抑菌率/%			
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌	红色毛癣菌
3	84.2	83.0	75.0	77.8
4	91.7	87.0	85.7	85.9
5	94.9	92.2	87.0	89.8
6	86.5	85.9	82.8	84.6
7	77.7	79.0	80.6	73.1

根据试验结果,在整理过程中,整理液的 pH 值可

控制在4~5之间,以保证整理后的涤麻鞋用织物有一个较高的抗菌性。

2.3 焙烘温度对整理后涤麻织物抗菌性能的影响

其他条件一定,在浴比为1:30,浸渍温度为50℃,整理液pH值为5,焙烘时间为6min的条件下,以10℃为梯度,在80~120℃内,对涤麻鞋用织物进行抗菌整理。

经不同焙烘温度整理后的涤麻抗菌鞋用织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和红色毛癣菌的抑菌率如表3所示。

表3 经不同焙烘温度整理后的涤麻织物的抑菌率

Table 3 Bacteriostatic rate of polyester ramie fabrics treated with different baking temperatures

焙烘 温度/℃	抑菌率/%			
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌	红色毛癣菌
80	86.7	86.3	85.0	86.7
90	96.0	94.6	88.7	89.0
100	89.0	88.6	82.9	87.3
110	82.5	82.0	78.0	81.0
120	76.4	78.8	73.9	77.0

从表3中试验结果可以看出,焙烘温度对整理后涤麻织物的抗菌性能影响较大。当温度从80℃上升到90℃时,涤麻织物的抗菌性能增加,这是由于温度增加,纤维分子结构变软,使得黄芩甙可以更多的整理到涤麻织物纤维表面。当温度从90℃上升到120℃时,涤麻织物的抑菌性下降,这是由于整理在织物上的黄芩甙一部分被氧化,黄芩甙的有效成分降低。另外,高温会对织物纤维造成伤害,温度过高使得纤维脆化。涤麻织物中的麻纤维为天然纤维,高温同样会使麻纤维的部分抗菌结构遭到伤害,从而造成抗菌整理后的织物经高温焙烘后其抗菌性能出现下降。所以建议,浸轧整理过程中焙烘温度应控制在90℃左右。

2.4 焙烘时间对整理后涤麻织物抗菌性能的影响

在其他条件一定,浴比为1:30,浸渍温度为50℃,整理液pH值为5,焙烘温度为90℃的条件下,设置以10为梯度,范围在4~8min的不同焙烘时间对

涤麻鞋用织物的抗菌整理。

经不同焙烘时间整理后的涤麻抗菌鞋用织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、红色毛癣菌和白色念珠菌的抑菌率如表4所示。

从表4试验结果可看出,焙烘时间对整理后涤麻织物抗菌性能的影响不大,经不同焙烘时间整理后的抗菌涤麻鞋用织物的抗菌性能相近,变化率在5%左右。根据表4的试验结果,焙烘时间在4~6min内的抑菌率比其他时间范围内的抑菌率高,焙烘时间为6min时所得的抗菌织物抑菌率最高。

表4 经不同焙烘时间整理后的涤麻织物的抑菌率

Table 4 Bacteriostatic rate of polyester ramie fabrics after different baking time

焙烘 时间/min	抑菌率/%			
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	红色毛癣菌	白色念珠菌
4	91.5	87.1	82.6	81.8
5	90.0	89.9	83.9	83.4
6	92.5	91.4	87.1	86.6
7	90.3	90.0	85.4	85.5
8	89.6	88.0	83.5	83.7

2.5 浸轧整理工艺的优化

设计三因素三水平正交试验表(如表5所示)。根据单因素试验结果,以抑菌率为考察因素,浸渍温度、整理液pH、焙烘温度对整理后的涤麻织物抑菌性有较高影响,综合考虑人力、时间等生产成本,焙烘时间可选定为6min,对焙烘时间因素不再进行优化。

表5 因素与水平表

Table 5 Factors and levels

因素	水平一	水平二	水平三
A:浸渍温度(℃)	45	50	55
B:整理液pH	4.5	5	5.5
C:焙烘温度(℃)	85	90	95

按正交试验方案整理对涤麻织物进行抗菌整理,以导致足部溃疡糜烂的主要致病菌-红色毛癣菌的抑菌率为代表菌,用振荡法测定计算抑菌率。正交试验的直观分析表如表6所示。

表6 正交试验结果直观分析表

Table 6 Visual analysis table of orthogonal test results

试验号	整理液 pH	浸渍温度	焙烘温度	焙烘时间	抑菌率(红色毛癣菌)/%
1	1(4.5)	1(45 °C)	1(85 °C)	1(6 min)	84.5
2	1	2(50 °C)	2(90 °C)	1	87.4
3	1	3(55 °C)	3(95 °C)	1	91.1
4	2(5)	1	3	1	89.0
5	2	2	1	1	86.5
6	2	3	2	1	87.2
7	3(5.5)	1	2	1	84.6
8	3	2	3	1	84.9
9	3	3	1	1	83.5
I _j	263.0	258.1	258.1		
II _j	262.7	258.8	259.2		
III _j	253.0	261.8	265.5		
R _j	10.0	3.7	6.9		
最优方案	A ₁	B ₃	C ₃		T=778.7

由表6的极差可以看出:在正交试验范围内,各因素对抗菌织物抑菌性影响的显著性大小顺序为:整理液 pH>焙烘温度>浸渍温度。

经最优工艺条件整理后的涤麻抗菌织物对红色毛癣菌的抑菌率为96.1%,抑菌效果图如1所示。

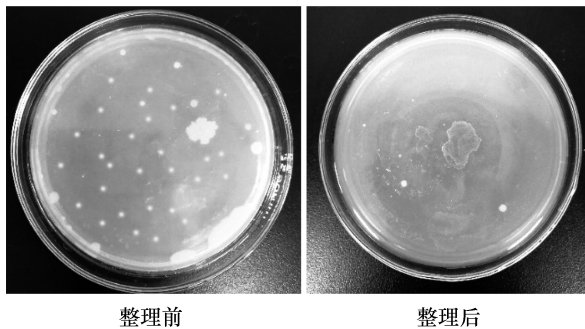


图1 最优工艺条件整理后的涤麻织物对红色毛癣菌的抗菌性
Fig.1 Antibacterial properties of polyester ramie fabrics treated with optimal process conditions

根据正交试验结果,最终确定的最优工艺条件如

表7所示。

表7 浸轧工艺最优工艺条件

Table 7 Optimal process conditions of padding process

试验号	pH	浸渍温度/°C	焙烘温度/°C	焙烘时间/min	抑菌率/%
10	4.5	55	95	6	96.1

参照相关国家标准,对整理后抗菌织物的物理机械性能进行了测试,结果如表8所示。与未整理的织物相比,整理后的抗菌涤麻鞋用织物的拉伸断裂强力下降了22.57%,断裂伸长率下降了2.56%,透气率下降了11.19%。从整理过程来看,涤麻在浸渍过程中发生部分水解,纤维分子主链发生断裂,使得纤维之间的交织力下降,导致断裂强力和断裂伸长率下降;其次,由于抗菌剂黄芩甙整理在涤麻织物上,填充了织物原有的孔隙,导致透气性下降;另外,黄芩甙本身呈淡黄色,加之浸轧工艺中焙烘作用,使得织物本身以及整理在织物上的黄芩甙颜色加深,导致白度下降。

表8 最优工艺条件整理后的抗菌涤麻鞋用织物物理机械性能

Table 8 Physical and mechanical properties of antibacterial polyester ramie shoes fabric finished with the optimal process conditions

	拉伸断裂强力/N	断裂伸长率/%	透气率/(mm·s ⁻¹)	白度
未整理	473.18	50.45	766.8	42.23
整理后	366.35	47.89	681.0	24.90
改变量	106.83	2.56	85.8	17.33

3 结论

(1)单因素试验结果表明:使用黄芩甙对涤麻鞋用织物进行抗菌整理的适宜条件为:pH值4~6,焙烘温度80~100 °C,浸渍温度40~60 °C,焙烘时间6 min。

(2)根据正交试验结果可得优化后的整理工艺条件为:整理液浓度2 g/L,浸渍温度为55 °C,焙烘温度为95 °C,整理液pH值为4.5,焙烘时间为6 min。在此条件下抗菌涤麻织物对大肠杆菌的抑菌率为96.1%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为95.9%,对红色毛癣菌的抑菌率为91.1%,对白色念珠菌的抑菌率为90.8%。

(3) 抗菌整理后, 抗菌织物的物理机械性能均有一定程度的下降。

参考文献

[1] Gong T S, Li L, Li H, et al. The antimicrobial activity test on luffa sponge and its antifungal finishing [J]. Journal of Natural Fibers, 2013, 10: 51-61.

[2] 弓太生, 白乐, 刘望, 等. 鞋用天然抗菌剂芦荟苷的抑菌稳定性[J]. 中国皮革, 2018, 47(1): 42-47.

Gong T S, Bai L, Liu W, et al. Antimicrobial stability of aloin for footwear[J]. China Leather, 2018, 47(1): 42-47.

[3] 弓太生, 穆学会, 陈小燕, 等. 天然抗菌剂在涤纶鞋里布中的应用[J]. 中国皮革, 2019, 48(11): 50-54.

Gong T S, Mu X H, Chen X Y, et al. Application of natural antibacterial agent in polyester shoes [J]. China Leather, 2019, 48(11): 50-54.

[4] 程成, 张薇, 朱波, 等. 中药抗常见耐药菌的作用及其机制研究进展[J]. 南京中医药大学学报, 2019, 35(2): 229-223.

Cheng C, Zhang W, Zhu B, et al. Effect and mechanism of traditional Chinese medicine on Drug-resistant bacteria: Research progress and future directions [J]. Journal of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, 2019, 35(2): 229-223.

[5] 翟亚杰, 李玉叶. 中草药抗真菌的研究进展[J]. 皮肤病与疾病, 2018, 40(2): 194-196.

Zhai Y J, Li Y Y. Progress in antifungal research of Chinese herbal medicine[J]. Journal of Dermatology and Venereology, 2018, 40(2): 194-196.

[6] Silvia Mir-Palomo, Amparo Núcher, M A Ofelia, et al. Baicalin and berberine ultradeformable vesicles as potential ad-

juvant in vitiligo therapy[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2019, 175: 654-662.

[7] Anh T P, Seon K Y, K Yeji, et al. Molecular characterization of flavonoid biosynthetic genes and accumulation of baicalin, baicalein, and wogonin in plant and hairy root of *Scutellaria lateriflora* [J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2018, 25(8): 1 639-1 647.

[8] 张崇翠. 中药黄芪、黄芩有效成分的体外抑菌作用分析[J]. 心理月刊, 2019, 14(19): 206.

Zhang C C. In vitro antibacterial activity of active components from *Astragalus membranaceus* and *Scutellaria baicalensis* [J]. Psychology Monthly, 2019, 14(19): 206.

[9] GB/T 20944.3—2008 纺织品 抗菌性能的评价[S].

GB/T 20944.3—2008 Textiles—Evaluation for antibacterial activity[S].

[10] GB/T 3923.1—2013 纺织品 织物拉伸性能[S].

GB/T 3923.1—2013 Textiles—Tensile properties of fabrics[S].

[11] GB/T 5453—1997 纺织品 织物透气性的测定[S].

GB/T 5453—1997 Textiles—Determination of the permeability of fabrics to air[S].

[12] GB/T 8424.2—2001 纺织品 色牢度试验 相对白度的仪器评定方法[S].

GB/T 8424.2—2001 Textiles—Tests for colour fastness—Instrumental assessment of relative whiteness[S].

[13] GB/T 18318.1—2009 纺织品 弯曲性能的测定 第一部分: 斜面法[S].

GB/T 18318.1—2009 Textiles—Determination of bending behavior—Part 1: Incline method[S].



诚聘:

沙发革, 鞋面革工程师数名

泰茂科技
TAIMORE TECHNOLOGY

【职位要求】

良好的人品

专业的技术能力

较强的团队合作意识

诚招:

除山东, 河北, 河南, 福建外, 诚招各区域代理商

地址: 山东省莱阳市经济开发区莱山路21号
电话: 0535-7980668 传真: 0535-7980778