



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114181425 B

(45) 授权公告日 2023.04.07

(21) 申请号 202011501949.1

C08L 1/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.18

A61L 26/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114181425 A

(56) 对比文件

CN 104927075 A, 2015.09.23

CN 110354295 A, 2019.10.22

(43) 申请公布日 2022.03.15

CN 103937039 A, 2014.07.23

(73) 专利权人 青岛尼希米生物科技有限公司

GB 298178 A, 1928.10.05

地址 266000 山东省青岛市崂山区宁夏路

夏建明.“麻纤维制品练漂”.《染整工艺学》

306号科技园B座201

.2004, 第382-383页.

(72) 发明人 赵健

审查员 郝妮妮

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

专利代理师 王术娜

(51) Int. Cl.

C08J 9/40 (2006.01)

C08L 1/24 (2006.01)

C08L 5/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料及其制备方法和应用,属于泡沫材料技术领域。本发明利用麻纤维的抗抑菌、茶多酚和茶多酚-锌络合物优良的抗菌防霉功能赋予泡沫材料抗菌防霉功能,辅以海藻酸锌的阻燃作用,使得制备出的纤维素基泡沫材料具有阻燃、抗菌防霉的功能。实施例的结果表明,本发明的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料极限氧指数为27.8~32.5%,对金黄色葡萄球菌的抑制率≥92.8%,对大肠杆菌的抑制率≥92.3%,对白色念珠菌的抑制率≥90.1%,防霉等级能达到1级以上。

1. 一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,包括以下步骤:

将海藻酸钠溶液和粘胶原液混合,得到共混成型溶液;所述粘胶原液包括甲种纤维素、氢氧化钠和水;所述海藻酸钠溶液中海藻酸钠与粘胶原液中甲种纤维素的质量比为(30~45):(70~55);

将麻纤维置于第一氢氧化钠溶液中进行第一脱液,将所述第一脱液后的麻纤维置于第二氢氧化钠溶液中进行第二脱液,得到脱液麻纤维;将所述脱液麻纤维与二硫化碳混合进行初步磺化反应,得到麻纤维增强材料;

将所述麻纤维增强材料、共混成型溶液和成孔剂混合,得到粘状物;所述成孔剂为芒硝;所述成孔剂的粒径为0.05~1.0mm,所述成孔剂的质量为所述共混成型溶液质量的2.5~4.5倍;

将所述粘状物进行热压成型,得到第一纤维素泡沫材料;

将所述第一纤维素泡沫材料依次进行清洗、脱硫和酸洗,得到第二纤维素泡沫材料;

将所述第二纤维素泡沫材料浸入到锌盐溶液中,进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;

将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中,进行茶多酚-Zn络合反应,得到阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,以质量百分含量计,所述粘胶原液包括甲种纤维素10.2%~13.5%、氢氧化钠6.3%~8.5%和余量的水;

所述海藻酸钠溶液中海藻酸钠的质量含量为8.2~10.5%;所述粘胶原液的粘度为55~78s。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一氢氧化钠溶液的质量分数为2.0~4.2%、温度为20~35℃,所述麻纤维与第一氢氧化钠溶液的用量比为1g:(10~30)mL,所述第一脱液的时间为40~80min;

所述第二氢氧化钠溶液的质量分数为12.5~18.5%、温度为75~85℃,所述麻纤维与第二氢氧化钠溶液的用量比为1g:(10~30)mL,所述第二脱液的时间为30~60min。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述脱液麻纤维的用量以麻纤维的用量计,所述二硫化碳的质量为所述麻纤维质量的5~15%;所述初步磺化反应的时间为30~50min,所述初步磺化反应在真空条件下进行。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述麻纤维增强材料以麻纤维的质量计,所述麻纤维的质量为所述共混成型溶液质量的1.5~3.6%;

所述热压成型的温度为80~95℃,时间为35~150min。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锌盐溶液为硫酸锌溶液或氯化锌溶液,所述锌盐溶液的浓度为10.5~15.0g/L,温度为35~55℃,pH为7.0~8.5,所述Zn离子吸附和Zn-Na离子置换的时间为5.0~20min。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述茶多酚溶液的浓度为6.0~12.0g/L,pH值为5.5~7.0,温度为75~95℃,所述茶多酚-Zn络合反应的时间为20~30min。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的制备方法,其特征在于,所述酸洗后,还包括对所述酸洗后的纤维素泡沫材料进行漂白,得到第二纤维素泡沫材料。

9. 权利要求1~8任一项所述制备方法制备得到的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料,

定积重量为 $30\sim 45\text{kg}/\text{m}^3$ ,微孔孔径为 $3\sim 10\mu\text{m}$ ,极限氧指数为 $27.8\sim 32.5\%$ ,对金黄色葡萄球菌的抑制率 $\geq 92.8\%$ ,对大肠杆菌的抑制率 $\geq 92.3\%$ ,对白色念珠菌的抑制率 $\geq 90.1\%$ ,防霉等级能达到1级以上。

10. 权利要求9所述阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料在制备伤口敷料中的应用。

## 一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及泡沫材料技术领域,尤其涉及一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 纤维素基泡沫材料因具有生物可降解性、强吸水以及吸水膨胀性,可广泛应用于民用清洁、工业清洁等领域。随着人们环保意识、健康意识和多功能要求的不断增强,纤维素基泡沫材料的市场需求不断增大,多功能复合纤维素基泡沫材料成为领域的研究热点。

[0003] 海藻酸钠因其吸湿、保湿、生物相容性好、可被人体吸收等性能而备受人们的青睐。当水溶性的海藻酸钠与多价金属离子(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)混合后发生凝胶作用,可将多价金属离子与海藻酸钠中的钠离子进行离子交换,制备多价金属海藻酸盐纤维,具有良好的阻燃、抗抑菌等功能性。

[0004] 锌材料因具有保护皮肤健康、抗菌抗病毒和防霉的功能,成为功能材料领域的研究热点。

[0005] 茶多酚是人们对茶叶中酚类化合物的总称,它包括花色苷类和黄酮类以及黄烷醇类等多种天然物质,是一种容易被人体吸收的活性物质,它抑制病毒活性也能阻止放射性物质对人体产生伤害。

[0006] 目前有关纤维素泡沫材料的报道国内外较多,同时纤维素基泡沫材料的研究取得了越来越多的成果。而对于海藻酸钠和纤维素材料复合,并利用 $\text{Zn-Na}$ 离子交换和苯多酚- $\text{Zn}$ 络合技术制备多功能性的纤维素基泡沫材料的研究并未见报道。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料及其制备方法和应用,本发明提供的纤维素基泡沫材料具有良好的阻燃、抗菌防霉特性。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0009] 本发明提供了一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 将海藻酸钠溶液和粘胶原液混合,得到共混成型溶液;所述粘胶原液包括甲种纤维素、氢氧化钠和水;

[0011] 将麻纤维置于第一氢氧化钠溶液中进行第一脱液,将所述第一脱液后的麻纤维置于第二氢氧化钠溶液中进行第二脱液,得到脱液麻纤维;将所述脱液麻纤维与二硫化碳混合进行初步磺化反应,得到麻纤维增强材料;

[0012] 将所述麻纤维增强材料、共混成型溶液和成孔剂混合,得到粘状物;所述成孔剂为芒硝;

[0013] 将所述粘状物进行热压成型,得到第一纤维素泡沫材料;

[0014] 将所述第一纤维素泡沫材料依次进行清洗、脱硫和酸洗,得到第二纤维素泡沫材料;

[0015] 将所述第二纤维素泡沫材料浸入到锌盐溶液中,进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;

[0016] 将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中,进行茶多酚-Zn络合反应,得到阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料。

[0017] 优选的,以质量百分含量计,所述粘胶原液包括甲种纤维素10.2%~13.5%、氢氧化钠6.3%~8.5%和余量的水;

[0018] 所述海藻酸钠溶液中海藻酸钠的质量含量为8.2~10.5%;所述海藻酸钠溶液中海藻酸钠与粘胶原液中甲种纤维素的质量比为(30~45):(70~55);所述粘胶原液的粘度为55~78s。

[0019] 优选的,所述第一氢氧化钠溶液的质量分数为2.0~4.2%、温度为20~35℃,所述麻纤维与第一氢氧化钠溶液的用量比为1g:(10~30)mL,所述第一脱液的时间为40~80min;

[0020] 所述第二氢氧化钠溶液的质量分数为12.5~18.5%、温度为75~85℃,所述麻纤维与第二氢氧化钠溶液的用量比为1g:(10~30)mL,所述第二脱液的时间为30~60min。

[0021] 优选的,所述脱液麻纤维的用量以麻纤维的用量计,所述二硫化碳的质量为所述麻纤维质量的5~15%;所述初步磺化反应的时间为30~50min,所述初步磺化反应在真空条件下进行。

[0022] 优选的,所述麻纤维增强材料以麻纤维的质量计,所述麻纤维的质量为所述共混成型溶液质量的1.5~3.6%;所述成孔剂的粒径为0.05~1.0mm,所述成孔剂的质量为所述共混成型溶液质量的2.5~4.5倍;

[0023] 所述热压成型的温度为80~95℃,时间为35~150min。

[0024] 优选的,所述锌盐溶液为硫酸锌溶液或氯化锌溶液,所述锌盐溶液的浓度为10.5~15.0g/L,温度为35~55℃,pH为7.0~8.5,所述Zn离子吸附和Zn-Na离子置换的时间为5.0~20min。

[0025] 优选的,所述茶多酚溶液的浓度为6.0~12.0g/L,pH值为5.5~7.0,温度为75~95℃,所述茶多酚-Zn络合反应的时间为20~30min。

[0026] 优选的,所述酸洗后,还包括对所述酸洗后的纤维素泡沫材料进行漂白,得到第二纤维素泡沫材料。

[0027] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备得到的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料,定积重量为30~45kg/m<sup>3</sup>,微孔孔径为3~10μm。

[0028] 本发明提供了上述方案所述阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料在制备伤口敷料中的应用。

[0029] 本发明提供了一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,包括以下步骤:将海藻酸钠溶液和粘胶原液混合,得到共混成型溶液;所述粘胶原液包括甲种纤维素、氢氧化钠和水;将麻纤维置于第一氢氧化钠溶液中进行第一脱液,将所述第一脱液后的麻纤维置于第二氢氧化钠溶液中进行第二脱液,得到脱液麻纤维;将所述脱液麻纤维与二硫化碳混合进行初步磺化反应,得到麻纤维增强材料;将所述麻纤维增强材料、共混成型溶液和成孔剂混合,得到粘状物;所述成孔剂为芒硝;将所述粘状物进行热压成型,得到第一纤维素泡沫材料;将所述第一纤维素泡沫材料依次进行清洗、脱硫和酸洗,得到第二纤维素泡沫材

料;将所述第二纤维素泡沫材料浸入到锌盐溶液中,进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中,进行茶多酚-Zn络合反应,得到阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料。

[0030] 本发明以海藻酸钠和纤维素为原料制备共混溶液,以初步磺化后麻纤维作为增强材料,加热成型后通过在含锌离子溶液中处理,使其吸附Zn离子和发生Zn-Na离子交换(由海藻酸钠转化为海藻酸锌),然后再经苯多酚溶液整理,使其与多余锌(离子交换后剩余的锌)离子发生络合反应生成络合物,增加稳定性。

[0031] 本发明利用茶多酚和茶多酚-锌络合物赋予泡沫材料优良的抗菌防霉功能,增强材料麻纤维本身也具有一定的抗抑菌功能,同时辅以后续生成的海藻酸锌的阻燃作用,使得制备出的纤维素基泡沫材料具有阻燃、抗菌防霉的功能。实施例的结果表明,本发明的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料极限氧指数为27.8~32.5%,对金黄色葡萄球菌的抑制率 $\geq 92.8\%$ ,对大肠杆菌的抑制率 $\geq 92.3\%$ ,对白色念珠菌的抑制率 $\geq 90.1\%$ (按照GB/T 20944.3-2008《纺织品抗菌性能的评价》第3部分:振荡法检测),防霉等级能达到1级以上(按照GB/T 24346-2009《纺织品防霉性能的评价》中培养皿法检测)。

### 具体实施方式

[0032] 本发明提供了一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,包括以下步骤:

[0033] 将海藻酸钠溶液和粘胶原液混合,得到共混成型溶液;所述粘胶原液包括甲种纤维素、氢氧化钠和水;

[0034] 将麻纤维置于第一氢氧化钠溶液中进行第一脱液,将所述第一脱液后的麻纤维置于第二氢氧化钠溶液中进行第二脱液,得到脱液麻纤维;将所述脱液麻纤维与二硫化碳混合进行初步磺化反应,得到麻纤维增强材料;

[0035] 将所述麻纤维增强材料、共混成型溶液和成孔剂混合,得到粘状物;所述成孔剂为芒硝;

[0036] 将所述粘状物进行热压成型,得到第一纤维素泡沫材料;

[0037] 将所述第一纤维素泡沫材料依次进行清洗、脱硫和酸洗,得到第二纤维素泡沫材料;

[0038] 将所述第二纤维素泡沫材料浸入到锌盐溶液中,进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;

[0039] 将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中,进行茶多酚-Zn络合反应,得到阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料。

[0040] 在本发明中,未经特殊说明,所用原料均为本领域熟知的市售商品。

[0041] 本发明将海藻酸钠溶液和粘胶原液混合,得到共混成型溶液。

[0042] 在本发明中,所述海藻酸钠溶液优选由海藻酸钠在550~860r/min的搅拌转速溶于35~50℃的去离子水中得到。在本发明中,所述海藻酸钠的聚合度优选为500~800,更优选为550~750,进一步优选为600~700。在本发明中,所述海藻酸钠溶液中海藻酸钠的质量含量优选为8.2~10.5%,更优选为8.5~10%,进一步优选为9.0~9.5%。

[0043] 在本发明中,所述粘胶原液包括甲种纤维素、氢氧化钠和水;所述粘胶原液优选由纤维素浆粕经公知的粘胶工艺制备得到;所述纤维素浆粕的聚合度优选为360~565,更优

选为400~520,进一步优选为450~500。以质量百分含量计,所述粘胶原液优选包括甲种纤维素10.2%~13.5%、氢氧化钠6.3%~8.5%和余量的水;作为进一步优选的方案,所述甲种纤维素的含量更优选为10.5~13.0%,最优选为11~12%;所述氢氧化钠的含量更优选为6.5~8.0%,最优选为6.8~7.5%。在本发明中,所述粘胶原液的粘度优选为55~78s,更优选为60~72s。

[0044] 本发明对所述海藻酸钠溶液和粘胶原液混合的过程没有特殊要求,任意能够将二者混合均匀的方式均可。在本发明中,所述所述海藻酸钠溶液中海藻酸钠与粘胶原液中甲种纤维素的质量比优选为(30~45):(70~55),更优选为(35~40):(65~60)。

[0045] 本发明将麻纤维置于第一氢氧化钠溶液中进行第一脱液,将所述第一脱液后的麻纤维置于第二氢氧化钠溶液中进行第二脱液,得到脱液麻纤维。

[0046] 在本发明中,所述麻纤维优选为脱胶后的麻纤维。由于麻纤维表面的胶质会影响后续麻纤维的反应性,同时影响麻纤维与海藻酸钠和粘胶原液的相容性,本发明采用脱胶后的麻纤维,从而增加麻纤维后续与二硫化碳的反应,同时增强与海藻酸钠和粘胶原液的相容性。

[0047] 在本发明中,所述第一氢氧化钠溶液的质量分数优选为2.0~4.2%,更优选为2.5~3.5%;所述第一氢氧化钠溶液的温度优选为20~35℃,更优选为25~30℃;所述麻纤维与第一氢氧化钠溶液的用量比优选为1g:(10~30)mL,更优选为1g:(15~25)mL;所述第一脱液的时间优选为40~80min,更优选为50~70min。本发明通过第一脱液处理将麻纤维中的木质素杂质脱除,同时脱除部分水。

[0048] 完成第一脱液后,本发明将所述第一脱液后的麻纤维置于第二氢氧化钠溶液中进行第二脱液,得到脱液麻纤维。

[0049] 在本发明中,所述第二氢氧化钠溶液的质量分数优选为12.5~18.5%,更优选为14~17%,进一步优选为15~16%;所述第二氢氧化钠溶液的温度优选为75~85℃,更优选为77~83℃,最优选为80℃。在本发明中,所述麻纤维与第二氢氧化钠溶液的用量比优选为1g:(10~30)mL,更优选为1g:(15~25)mL;所述第二脱液的时间优选为30~60min。更优选为35~55min,进一步优选为40~50min。

[0050] 本发明通过第二脱液处理对麻纤维进行活化,麻纤维表面生成碱麻纤维素,有利于提高麻纤维后续与二硫化碳反应的能力,具体的碱麻纤维素上的羟基后续会与二硫化碳发生反应。

[0051] 经第二脱液处理后,所得脱液麻纤维的含水率优选为38~55%,更优选为40~50%。

[0052] 得到脱液麻纤维后,本发明将所述脱液麻纤维与二硫化碳混合进行初步磺化反应,得到麻纤维增强材料。

[0053] 在本发明中,所述脱液麻纤维的用量以麻纤维的用量计,所述二硫化碳的质量优选为所述麻纤维质量的5~15%,更优选为7~12%。进一步优选为8~10%。

[0054] 在本发明中,所述初步磺化反应的时间优选为30~50min,更优选为35~45min。所述初步磺化反应优选在真空条件下进行,真空度优选为82~96kPa,更优选为85~92kPa。

[0055] 本发明在所述初步磺化反应过程中,脱液麻纤维上的羟基与二硫化碳进行磺化反应,由于二硫化碳的含量较低限制了磺化反应的进行,所以称为初步磺化反应,脱液麻纤维

经初步磺化反应后增加了后续与海藻酸钠和粘胶原液的相容性,使麻纤维其更好地分散共混成型溶液中。

[0056] 本发明优选将所述麻纤维增强材料进行切断,然后再进行后续的步骤,切断后的麻纤维增强材料的长度优选为8.0~50mm,更优选为10.0~40.0mm,进一步优选为20~30mm。

[0057] 得到共混成型溶液和麻纤维增强材料后,本发明将所述麻纤维增强材料、共混成型溶液和成孔剂混合,得到粘状物。

[0058] 在本发明中,所述麻纤维增强材料以干重麻纤维的质量计,所述干重麻纤维的质量优选为所述共混成型溶液质量的1.5~3.6%,更优选为2~3%。

[0059] 在本发明中,所述成孔剂为芒硝;所述成孔剂的粒径D90优选为0.05~1.0mm,更优选为0.1~0.8mm,进一步优选0.3~0.5mm;所述成孔剂的质量优选为所述共混成型溶液质量的2.5~4.5倍,更优选为3~4倍。

[0060] 本发明对所述麻纤维增强材料、共混成型溶液和成孔剂混合的方式没有特殊要求,在本发明的实施例中,具体是将麻纤维增强材料和共混成型溶液采用正反转捏合机进行混合40~60min,再加入成孔剂,继续用正反转捏合机混合60~120min,得到粘状物。

[0061] 得到粘状物后,本发明将所述粘状物进行热压成型,得到第一纤维素泡沫材料。

[0062] 在本发明中,所述热压成型的温度优选为80~95℃,更优选为85~90℃;所述热压成型的时间优选为35~150min,更优选为50~120min,进一步优选为60~90min。本发明优选将所述粘状物加入到模具中进行热压成型,所述模具的厚度优选为1.0~10cm,更优选为3.0~7.0cm。本发明在所述热压成型过程中,粘状物质形态逐渐成型为块状物质,里面的成孔剂芒硝颗粒逐渐融化形成孔洞,从而形成具有大量空洞的第一纤维素泡沫材料。

[0063] 得到第一纤维素泡沫材料后,本发明将所述第一纤维素泡沫材料依次进行清洗、脱硫和酸洗,得到第二纤维素泡沫材料。

[0064] 在本发明中,所述清洗采用的清洗液优选为去离子水,所述清洗的方式优选为喷淋,所述去离子水的温度优选为60~90℃。在本发明中,所述清洗优选分为三道,每道清洗后对所述第一纤维素泡沫材料进行挤压,挤压后第一纤维素泡沫材料的厚度优选为第一纤维素泡沫材料原始高度的40~65%;每道清洗时间优选为10~20min;最后一道清洗液优选做为下一次清洗的第一道清洗液。本发明利用清洗将融化后的成孔剂清洗干净,同时起到初步脱硫的目的。

[0065] 完成所述清洗后,本发明优选将清洗后的纤维素泡沫材料进行脱水然后再进行脱硫。本发明对所述脱水的方式没有特殊要求,能够确保脱水后纤维素泡沫材料的含水率为50~80%即可。本发明对所述脱水的方法没有特殊要求,具体的可以为但不局限于压榨、离心。本发明通过脱水以便于加快后续的处理。

[0066] 在本发明中,所述脱硫采用的脱硫浴优选为 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 水溶液,所述脱硫浴中 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 的浓度优选为4.0~10.0g/L,更优选为5.0~8.0g/L;所述脱硫浴的温度优选为55~75℃,更优选为60~70℃。本发明对所述脱硫的方式没有特殊要求,能够使脱硫后纤维素泡沫材料的含硫量(指的是硫的质量百分含量) $\leq 0.1\%$ 即可。所述脱硫的方式具体可以为但不局限于在脱硫浴中直接浸泡或采用边喷淋边挤压纤维素泡沫材料的方式。

[0067] 完成脱硫后,本发明优选将所述脱硫后的纤维素泡沫材料进行酸洗。在本发明中,

所述酸洗采用的酸洗浴优选为盐酸,所述盐酸的浓度优选为2.0~4.0g/L,更优选为2.5~3.5g/L,所述盐酸的温度优选为35~55℃,更优选为40~50℃;所述酸洗的时间优选为20~40min,更优选为25~35min。本发明优选采用上喷淋的方式进行酸洗。本发明利用酸洗去除脱硫过程中的亚硫酸钠,同时对纤维素泡沫材料在制备过程中引入的可能金属元素进行去除。完成酸洗后,本发明优选还包括将所述酸洗后的纤维素泡沫材料进行漂白,得到第二纤维素泡沫材料。本发明优选采用双氧水进行所述漂白;所述双氧水的有效成分含量优选为0.10~0.23%。本发明优选将酸洗后的纤维素泡沫材料直接浸入双氧水中进行所述漂白或采用上喷淋的方式进行所述漂白。在本发明中,所述漂白的的时间优选为20~40min,更优选为25~35min。漂白之后,本发明优选将漂白后的纤维素泡沫材料进行挤压,挤压后纤维素泡沫材料的厚度优选为挤压前高度的40~65%。本发明利用漂白提高最终产品的白度。

[0068] 得到第二纤维素泡沫材料后,本发明将所述第二纤维素泡沫材料浸入到锌盐溶液中,进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料。

[0069] 在本发明中,所述锌盐溶液优选为硫酸锌溶液或氯化锌溶液,所述锌盐溶液的浓度优选为10.5~15.0g/L,更优选为12.0~14.0g/L;所述锌盐溶液的温度优选为35~55℃,更优选为40~50℃;所述锌盐溶液的pH值优选为7.0~8.5,更优选为7.5~8.0。在本发明中,所述Zn离子吸附和Zn-Na离子置换的时间优选为5.0~20min,更优选为10~15min。本发明对所述锌盐溶液的用量没有特殊要求,能够将第二纤维素泡沫材料完全浸没即可。本发明将第二纤维素泡沫材料浸入到锌盐溶液中,第二纤维素泡沫材料吸附部分锌离子同时海藻酸钠与锌盐溶液中的 $Zn^{2+}$ 进行置换,生成海藻酸锌,并赋予纤维素基泡沫材料阻燃性。

[0070] 得到第三纤维素泡沫材料后,本发明将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中,进行茶多酚-Zn络合反应,得到阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料。

[0071] 在本发明中,所述茶多酚溶液的浓度优选为6.0~12.0g/L,更优选为8.0~10.0g/L;所述茶多酚溶液的pH值优选为5.5~7.0,更优选为6.0~6.5;所述茶多酚溶液的温度优选为75~95℃,更优选为80~90℃。本发明对所述茶多酚溶液的用量没有特殊要求,能够将所述第三纤维素泡沫材料完全浸没即可。在本发明中,所述茶多酚-Zn络合反应的时间优选为20~30min。本发明优选采用两个浴站进行所述茶多酚-Zn络合反应。当采用两个浴站时,本发明优选将第三纤维素泡沫材料依次经过两个浴站,此时,所述茶多酚-Zn络合反应的时间指的是两个浴站处理的总时间。本发明对各浴站处理的时间分配不做特殊要求。本发明将第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中,从而实现茶多酚与上述吸附后的锌离子进行络合,从而稳定结合在泡沫材料内部。

[0072] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备得到的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料。在本发明中,所述阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的定积重量优选为30~45kg/m<sup>3</sup>,微孔孔径优选3~10μm。在本发明中,所述阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料以初步磺化后麻纤维作为增强材料,以茶多酚、茶多酚-锌络合物和海藻酸锌作为有效成分;利用茶多酚和茶多酚-锌赋予泡沫材料优良的抗菌防霉功能,增强材料麻纤维本身也具有一定的抗抑菌功能,同时辅以海藻酸锌的阻燃作用,使得制备出的纤维素基泡沫材料具有阻燃、抗菌防霉的功能。本发明的纤维素基泡沫材料锌离子与茶多酚以络合物形式存在,提高了纤维素基泡沫材料的稳定性。

[0073] 本发明提供了上述方案所述阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料在制备伤口敷料中

的应用。

[0074] 下面结合实施例对本发明提供的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料及其制备方法和应用进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0075] 实施例1

[0076] 一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,具体步骤如下:

[0077] 1、共混成型溶液的制备

[0078] 以聚合度360的纤维素浆粕为原料,经过公知粘胶制备工序,制得粘胶原液,其组成为甲种纤维素13.5%、氢氧化钠8.5%(质量分数),粘度78s;

[0079] 将聚合度为800的海藻酸钠在550r/min的搅拌转速下溶于50℃的去离子水中,制取质量分数为8.2%的海藻酸钠溶液;

[0080] 将上述制备的两种溶液共混,得到共混成型溶液,共混比例为:海藻酸钠溶液中海藻酸钠对粘胶原液中甲种纤维素成分计算,海藻酸钠与甲种纤维素的质量比为30:70。

[0081] 2、麻纤维增强材料的制备

[0082] 将脱胶后的麻纤维首先在质量分数为2.0%、温度为35℃的氢氧化钠溶液中浴比为1g:10mL的条件下处理80min进行第一脱液,第一脱液后的麻纤维继续在质量分数为12.5%、温度为75℃的氢氧化钠溶液中浴比为1g:10mL下继续处理30min进行第二脱液,得到的脱液麻纤维中含水率为38%。将所述脱液麻纤维与二硫化碳在真空条件下进行初步磺化反应(反应时间为50min,真空度为96kPa,所述脱液麻纤维的用量以麻纤维的用量计,所述二硫化碳的质量为所述麻纤维质量的5%),将反应后的麻纤维进行切断,使麻纤维的长度在8mm,得到麻纤维增强材料。

[0083] 3、第一纤维素泡沫材料的制备

[0084] 将步骤1制备的共混成型溶液、步骤2制备的麻纤维增强材料按有效成分比例为麻纤维:共混成型溶液的质量之比为1.5%,利用正反转捏合机进行混合40min;再将粒径D90为1.0mm的成孔剂芒硝颗粒加入其中,添加量为共混成型溶液质量的2.5倍,继续用捏合机混合60min,得到粘状物。

[0085] 将上述粘状物加入到模具中进行成型,模具厚度为10cm,放入模具后进行压实,利用加热方法进行成型,成型温度为80℃,成型时间为150min。

[0086] 4、第二纤维素泡沫材料的制备

[0087] 将上述成型完成的第一纤维素泡沫材料出模后依次进行清洗、脱水、脱硫、酸洗和漂白,得到第二纤维素泡沫材料;具体的:

[0088] 所述清洗分为三道,清洗液采用去离子水,利用上喷淋方式进行,温度为60℃,每道清洗后对泡沫材料进行挤压,挤压后泡沫材料厚度为原泡沫材料高度的40%,每道清洗时间为10min,最后一道清洗液做为下一次清洗的第一道清洗液;

[0089] 清洗完后进行脱水,脱水后泡沫材料的含水率为50%;

[0090] 脱硫浴:Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>10.0g/L,温度为75℃(脱硫后含硫量0.1%);

[0091] 酸洗浴为盐酸,浓度为4.0g/L,温度为35℃;

[0092] 漂白:采用的漂白液为双氧水,所述的双氧水:有效成分含量0.23%,温度为55℃;漂白之后需要挤压脱水,挤压后泡沫材料厚度为挤压前高度的40%。

[0093] 5、第三纤维素泡沫材料的制备

[0094] 将所述第二纤维素泡沫材料进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;Zn-Na离子置换采用浓度为15.0g/L的硫酸锌溶液,温度为55℃,pH为8.5,时间为20min。

[0095] 6、茶多酚-Zn络合

[0096] 将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中进行茶多酚-Zn络合,制得具有阻燃、抗菌防霉功能的纤维素基泡沫材料;茶多酚-Zn络合:配制浓度为12.0g/L的茶多酚溶液pH值7.0,温度75℃,经过两个浴站处理,处理时间为30min。

[0097] 实施例1制备的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的定积重量优选为30kg/m<sup>3</sup>,微孔孔径3~6μm,极限氧指数在27.8%,对金黄色葡萄球菌的抑制率92.8%,对大肠杆菌的抑制率92.3%,对白色念珠菌的抑制率90.1%,防霉等级能达到1级。

[0098] 实施例2

[0099] 一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,采用如下步骤:

[0100] 1、共混成型溶液的制备

[0101] 以聚合度492的纤维素浆粕为原料,经过公知粘胶制备工序,制得粘胶原液,其组成为甲种纤维素11.8%、氢氧化钠7.2%(质量分数),粘度65s;

[0102] 将聚合度为650的海藻酸钠在715r/min的搅拌转速下溶于43℃的去离子水中,制取质量分数为9.6%的海藻酸钠溶液;

[0103] 将上述制备的两种溶液共混,得到共混成型溶液,共混比例为:海藻酸钠溶液中海藻酸钠对粘胶原液中甲种纤维素成分计算,海藻酸钠与甲种纤维素的质量比为38:62。

[0104] 2、麻纤维增强材料的制备

[0105] 将麻纤维首先在质量分数为3.5%、温度为28℃的氢氧化钠溶液中浴比为1g:18mL的条件下处理65min进行第一脱液,第一脱液后的麻纤维继续在质量分数为15.6%,温度为81℃的氢氧化钠溶液中浴比为1g:18mL下继续处理45min后进行第二脱液,得到的脱液麻纤维中含水率为49%。将所述脱液麻纤维与二硫化碳在真空条件下进行初步磺化反应(反应时间为39min,真空度为88kPa,所述脱液麻纤维的用量以麻纤维的用量计,所述二硫化碳的质量为所述麻纤维质量的10%),将反应后的麻纤维进行切断,使麻纤维的长度在25mm,得到麻纤维增强材料。

[0106] 3、第一纤维素泡沫材料的制备

[0107] 将步骤1制备的共混成型溶液、步骤2制备的麻纤维增强材料按有效成分比例为麻纤维:共混成型溶液的质量之比为2.7%,利用正反转捏合机进行混合52min;再将粒径D90为0.55mm的成孔剂芒硝颗粒加入其中,添加量为共混成型溶液质量的3.2倍,继续用捏合机混合90min,得到粘状物。

[0108] 将上述粘状物加入到模具中进行成型,模具厚度为5.5cm,放入模具后进行压实,利用加热方法进行成型,成型温度为86℃,成型时间为75min。

[0109] 4、第二纤维素泡沫材料的制备

[0110] 将上述成型完成的第一纤维素泡沫材料出模后依次进行清洗、脱水、脱硫、酸洗和漂白,得到第二纤维素泡沫材料;具体的:

[0111] 所述清洗分为三道,清洗液采用去离子水,利用上喷淋方式进行,温度为78℃,每道清洗后对泡沫材料进行挤压,挤压后泡沫材料厚度为原泡沫材料高度的52%,每道清洗

时间为16min,最后一道清洗液做为下一次清洗的第一道清洗液;

[0112] 清洗完后进行脱水,脱水后泡沫材料的含水率为68%;

[0113] 脱硫浴: $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 7.5g/L,温度为68℃(脱硫后含硫量0.065%);

[0114] 酸洗浴为盐酸,浓度为3.2g/L,温度为43℃;

[0115] 漂白:采用的漂白液为双氧水,所述的双氧水:有效成分含量0.19%,温度为43℃;漂白之后需要挤压脱水,挤压后泡沫材料厚度为挤压前高度的58%。

[0116] 5、第三纤维素泡沫材料的制备

[0117] 将所述第二纤维素泡沫材料进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;Zn-Na离子置换采用浓度为13.5g/L的氯化锌溶液,温度为43℃,pH为7.5,时间为12min。

[0118] 6、茶多酚-Zn络合

[0119] 将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中进行茶多酚-Zn络合,制得具有阻燃、抗菌防霉功能的纤维素基泡沫材料;茶多酚-Zn络合:配制浓度为8.5g/L的茶多酚溶液pH值6.5,温度86℃,经过两个浴站处理,处理时间为26min。

[0120] 实施例2制备的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的定积重量为 $38\text{kg}/\text{m}^3$ ,微孔孔径5~8 $\mu\text{m}$ ,极限氧指数在29.6%,对金黄色葡萄球菌的抑制率94.1%,对大肠杆菌的抑制率93.9%,对白色念珠菌的抑制率92.6%,防霉等级能达到1级。

[0121] 实施例3

[0122] 一种阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的制备方法,采用如下步骤:

[0123] 1、共混成型溶液的制备

[0124] 以聚合度565的纤维素浆粕为原料,经过公知粘胶制备工序,制得粘胶原液,其组成为甲种纤维素10.2%、氢氧化钠6.3%(质量分数),粘度55s;

[0125] 将聚合度为500的海藻酸钠在860r/min的搅拌转速下溶于35℃的去离子水中,制取质量分数为10.5%的海藻酸钠溶液;

[0126] 将上述制备的两种溶液共混,得到共混成型溶液,共混比例为:海藻酸钠溶液中海藻酸钠对粘胶原液中甲种纤维素成分计算,海藻酸钠与甲种纤维素的质量比为45:55。

[0127] 2、麻纤维增强材料的制备

[0128] 将麻纤维首先在质量分数为4.2%、温度为20℃的氢氧化钠溶液中浴比为1g:30mL的条件下处理40min进行第一脱液,第一脱液后的麻纤维继续在质量分数为18.5%,温度为85℃的氢氧化钠溶液中于浴比为1g:30mL的条件下继续处理60min进行第二脱液,得到的脱液麻纤维含水率为55%。将上述麻纤维进行切断,使麻纤维的长度在50mm。将所述脱液麻纤维与二硫化碳在真空条件下进行初步磺化反应(反应时间为30min,真空度为82kPa,所述脱液麻纤维的用量以麻纤维的用量计,所述二硫化碳的质量为所述麻纤维质量的15%),得到麻纤维增强材料。

[0129] 3、第一纤维素泡沫材料的制备将步骤1制备的共混成型溶液、步骤2制备的麻纤维增强材料按有效成分比例为麻纤维:共混成型溶液的质量之比为3.6%,利用正反转捏合机进行混合60min。再将粒径D90为0.05mm的成孔剂芒硝颗粒加入其中,添加量为共混成型溶液质量的4.5倍,继续用捏合机混合120min,得到粘状物。

[0130] 将上述粘状物加入到模具中进行成型,模具厚度为1.0cm,放入模具后进行压实,

利用加热方法进行成型,成型温度为95℃,成型时间为35min。

[0131] 4、第二纤维素泡沫材料的制备

[0132] 将上述成型完成的第一纤维素泡沫材料出模后依次进行清洗、脱水、脱硫、酸洗和漂白,得到第二纤维素泡沫材料;具体的:

[0133] 所述清洗分为三道,清洗液采用去离子水,利用上喷淋方式进行,温度为90℃,每道清洗后对泡沫材料进行挤压,挤压后泡沫材料厚度为原泡沫材料高度的65%,每道清洗时间为20min,最后一道清洗液做为下一次清洗的第一道清洗液;

[0134] 清洗完后进行脱水,脱水后泡沫材料的含水率为80%;

[0135] 脱硫浴: $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 4.0g/L,温度为55℃(脱硫后含硫量0.021%);

[0136] 酸洗浴为盐酸,浓度为2.0g/L,温度为55℃;

[0137] 漂白:采用的漂白液为双氧水,所述的双氧水:有效成分含量0.10%,温度为35℃;漂白之后需要挤压脱水,挤压后泡沫材料厚度为挤压前高度的65%。

[0138] 5、第三纤维素泡沫材料的制备

[0139] 将所述第二纤维素泡沫材料进行Zn离子吸附和Zn-Na离子置换,得到第三纤维素泡沫材料;Zn-Na离子置换采用浓度为10.5g/L的氯化锌溶液,温度为35℃,pH为7.0,时间为5.0min。

[0140] 6、茶多酚-Zn络合

[0141] 将所述第三纤维素泡沫材料浸入到茶多酚溶液中进行茶多酚-Zn络合,制得具有阻燃、抗菌防霉功能的纤维素基泡沫材料;茶多酚-Zn络合:配制浓度为6.0g/L的茶多酚溶液pH值5.5,温度95℃,经过两个浴站处理,处理时间为20min。

[0142] 实施例3制备的阻燃、抗菌防霉纤维素基泡沫材料的定积重量为45kg/m<sup>3</sup>,微孔孔径6~10μm,极限氧指数在32.5%,对金黄色葡萄球菌的抑制率96.5%,对大肠杆菌的抑制率95.2%,对白色念珠菌的抑制率94.1%,防霉等级能达到0级。

[0143] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。