

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/199716 A1

- (51) 国际专利分类号:
D21H 23/32 (2006.01) **D21H 25/06** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/094826
- (22) 国际申请日: 2022 年 5 月 25 日 (25.05.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110328098.3 2021年3月26日 (26.03.2021) CN
- (71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。
- (72) 发明人: 祝名伟(ZHU, Mingwei); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。黄大方(HUANG, Dafang); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。陈延峰(CHEN, Yanfeng); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州禾润科晟知识产权代理事务所(普通合伙)(HERUN-KESHENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY(GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省苏州市苏州工业

园区金鸡湖大道1355号国际科技园A2001-061单元赵传海, Jiangsu 215000 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: CELLULOSE WATER RESISTANT PAPER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 纤维素耐水纸及其制备方法

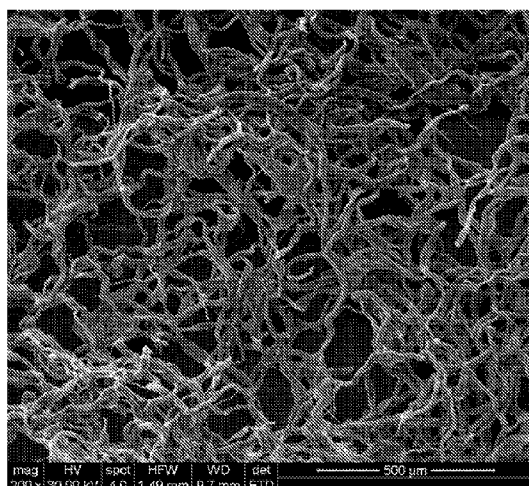


图 5

(57) Abstract: The present invention relates to the field of papermaking, particularly to a cellulose water resistant paper and a preparation method therefor. In the present invention, a cellulose paper is treated for 10 seconds to 72 hours by using a lye having a mass percentage concentration of 10% -35%, so as to regulate the fiber space morphology, such that the fibers can be mutually braided, locked, and hooked to form strong physical connections. Such physical strong interaction does not rely on the hydroxyl bonds between the fibers, and therefore is not affected by water molecule invasion. The water resistant paper prepared by the present invention does not lose its strength when the hydrogen bonds are broken in water, and can therefore work in a water environment and has good wet strength. Most importantly, the preparation method does not introduce other hydrophobic additives, is environmentally friendly, has good biocompatibility, lowers the limit on raw materials, substantially reduces the production cost, and improves the production efficiency. The present invention has excellent performance, wide application scenarios, and good commercial prospects.

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行，在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则26之二.3和48.2(b)(vii))。

(57) 摘要：本发明涉及造纸领域，特别是涉及一种纤维素耐水纸及其制备方法。本发明通过使用10%~35%质量百分浓度的碱液对纤维素纸处理10秒至72小时，能够对纤维空间形态进行调控，使纤维之间能相互编织、锁扣、勾连，形成强有力的物理连接，这样的物理强相互作用并不依赖于纤维间的羟基结合，因此不会受到水分子侵袭的影响。本发明制备的耐水纸不会因为在水中氢键被破坏从而失去强度，可以实现在水环境中工作，并具备较好的湿强度；最重要的是，制备过程中未引入其他疏水性的添加剂，环境友好，生物相容性良好，且减少了原材料的限制，大大降低了生产成本，提高了生产效率，并兼具优越的性能和广阔的使用场景，具备良好的商业前景。

纤维素耐水纸及其制备方法

技术领域

本发明涉及造纸领域，特别是涉及一种纤维素耐水纸及其制备方法。

背景技术

5 目前，“塑料危机”已经严重危害自然环境，微塑料甚至已随着水循环进入食物链，并最终进入人体，危害人类的健康。纸是由天然植物纤维制造而成的，可自然降解、环境友好，但纸的重要缺点是对水的耐受性比较差，被水浸泡，或长时间处于高湿环境中几乎失去了强度，这使得纸的应用场景十分受限。如果能使得纸具有强的耐水性，使其可完全在水环境中工作，无疑弥补了纸类材料所共有的重要短板，将大大拓展纸的应用领域，实现新的应用，甚至在部分领域替代塑料，为环境友好和可持续发展做出重要贡献。

10

 目前，耐水纸耐水性能的获得基本通过在制备过程中引入额外的疏水性添加剂实现，例如，可以通过填充、浸入、包覆等方法引入疏水性的无机或有机材料如松香胶、石蜡、合成树脂或淀粉，把天然纤维素纤维保护起来，避免其同水等介质的接触以实现耐水纸的制备；或是在纸张制备完成后，在其表面喷涂防水剂，以使纸张获得耐水性。还有一类是通过引入新的取代集团，对纤维进行改性、再生、交联，接枝等，可以固定纤维的相对位置，从而增强其在水等体系中的稳定性。

15

 然而，传统的制备方法不仅工艺复杂、生产效率低，而且原料不单一，因此造成了生产成本居高不下；此外，由于部分原料不可降解，这些耐水纸的使用同样会造成污染，并不环境友好，而且，这也大大限制了耐水纸的应用场景，例如当将耐水纸应用在细胞繁殖研究中时，含有添加剂的耐水纸生物相容性较

20

差，会对实验造成较大的影响。

发明内容

基于此，有必要提供一种无需外加疏水性添加剂仍能保证耐水性能的耐水纸。

5 本发明的一个方面，提供了一种纤维素耐水纸的制备方法，其包括以下步骤：

将纤维素纸置于碱液中处理 5 秒至 72 小时，取出后用水清洗，然后干燥；
所述碱液的质量百分浓度为 10%~35%，所述碱液的温度大于等于 8℃，且制备
过程不引入疏水性添加剂。

10 本发明通过使用温度大于等于 8℃、质量百分浓度为 10%~35%的碱液对纤维素纸处理 5 秒至 72 小时，能够对纤维空间形态进行调控，使纤维之间能相互
编织、锁扣、勾连，形成强有力的物理连接，这样的物理强相互作用并不依赖于纤维间的羟基结合，因此不会受到水分子侵袭的影响。本发明制备的耐水纸
不会因为在水中氢键被破坏从而失去强度，可以实现在水环境中工作，并具备
15 较好的湿强度；最重要的是，制备过程中未引入其他疏水性的添加剂，也不需要通过对纤维分子结构进行化学改性，引入新的耐水基团，对环境友好，生物
兼容性良好，且减少了原材料的限制，大大降低了生产成本，提高了生产效率，
并兼具优越的性能和广阔的使用场景，具备良好的商业前景。

在其中一个实施例中，所述纤维素纸由结晶度大于等于 30%的 α -纤维素纤维制备。
20

在其中一个实施例中，所述碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液、氢氧化钙溶液、氨水中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述氢氧化钠溶液为氢氧化钠水溶液，所述氢氧化钠水溶液的质量百分浓度为 18%~25%。

在其中一个实施例中，所述纤维素纸的纤维直径为 1 μm ~250 μm 。

在其中一个实施例中，所述纤维素纸的纤维来源为木本植物、藤本植物、

5 草本植物中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述用水清洗的步骤前，用酸进行中和。

在其中一个实施例中，所述用水清洗的步骤后，将样品进行保压。

在其中一个实施例中，所述保压的压力为 0.01 MPa~20 MPa，所述保压的时间为 0.1 h~24 h。

10 本发明的另一方面，还提供了一种纤维素耐水纸，所述纤维素耐水纸的纤维之间互相勾连，且所述纤维素耐水纸不含疏水性添加剂。

在其中一个实施例中，所述纤维素耐水纸由前述制备方法制备得到。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备得到的耐水纸；

15 图 2 为实施例 1 制备得到的耐水纸试条的抗拉强度测试；

图 3 为实施例 1 制备得到的耐水纸与普通纸应力应变曲线的对比图；

图 4 为实施例 7 中原始棉纤维素纤维的扫描电镜（SEM）图；

图 5 为实施例 7 制备的耐水纸纤维的扫描电镜（SEM）图；

图 6 为表征测试（1）~（4）中所用仪器的工作示意简图；

20 图 7 为实施例 1 制备得到的耐水纸与普通纤维素纸的耐磨强度对比测试结果；

图 8 为实施例 1 制备得到的耐水纸与普通纤维素纸的耐破度对比测试结果；

图 9 为实施例 1 制备得到的耐水纸与普通纤维素纸的撕裂度对比测试结果；

图 10 为实施例 1 制备得到的耐水纸与普通纤维素纸的耐折度对比测试结果；

图 11 为实施例 1 制备得到的耐水纸与普通纤维素纸的柔软度对比测试结果。

5 具体实施方式

为了便于理解本发明，下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳实施例。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

10 此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在发明的描述中，“多个”的含义是至少两个，例如两个，三个等，除非另有明确具体的限定。在本发明的描述中，“若干”的含义是至少一个，例如一个，两个等，除非另有明确具体的限定。

15 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和 / 或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

本发明的一个方面，提供了一种纤维素耐水纸的制备方法，包括以下步骤：

20 将纤维素纸置于碱液中处理 5 秒至 72 小时，取出后用水清洗，然后干燥；碱液的质量百分浓度为 10%~35%，碱液的温度大于等于 8℃，且制备过程不引入疏水性添加剂。

自然界中的天然纤维素晶型为纤维素 I 型，纤维素 I 型的分子链为平行排列。纤维素纸浸入碱性溶液中之后，经碱性溶液处理转变为纤维素 II 型，纤维素 II 型的分子链为反平行，从外观上看，纤维素 II 型为螺旋形。具体地，纤维素纸浸入碱液中，首先发生溶胀，使得碱渗入到结晶区晶面，与纤维素分子形成水合结晶化合物，纤维素 I 型晶面间距增大，晶面发生变形或破坏，部分形成无定形结构；清洗去除碱液后，部分区域形成反平行链结构，形成纤维素 II 型；在纤维素 I 型向纤维素 II 型转变的过程中，纤维扭转，同时由于溶胀现象，纤维活动空间变大，纤维之间便会发生缠绕，形成相勾连的结构，使得纤维之间具有物理强相互作用，且这种作用不依赖于氢键，不会被水分子侵袭破坏，从而赋予纤维素纸张耐水性能。

优选地，在碱液中处理的时间为 30 秒至 48 小时，进一步优选地，在碱液中处理的时间为 1 分钟至 2 小时。

可选地，在碱液中处理分 2~5 次进行，即，处理一定时长后，取出，再浸入碱液处理，如此反复；优选地，反复 3 次进行处理。分次进行处理可以使得纤维形态扭转、弯曲更充分，增强纤维间勾连作用，使纤维素纸具备更好的耐水性能。

优选地，所述碱液的质量百分浓度为 15%~28%。

优选地，所述碱液的温度为 18℃~32℃。

碱液的温度和浓度直接关系对纤维形态的调整和控制，不适宜的温度和浓度会导致纤维溶胀过高，造成纤维之间的勾连不够典型，无法具备足够的强度，难以实现耐水性能；在预设范围内，纤维的溶胀和扭转达到平衡态，能大大提升耐水纸的耐水性能和强度。碱液的处理时间也关乎耐水性能的赋予，在预设范围内，纤维素的反应能够彻底进行，且不会对纸张的其他性能造成影响。

本发明通过使用温度大于等于 8℃、质量百分浓度为 10%~35%的碱液对纤维素纸处理 5 秒至 72 小时，能够对纤维空间形态进行调控，使纤维之间能相互编织、锁扣、勾连，形成强有力的物理连接，这样的物理强相互作用并不依赖于纤维间的羟基结合，因此不会受到水分子侵袭的影响。本发明制备的耐水纸不会因为在水中氢键被破坏从而失去强度，可以实现在水环境中工作，并具备较好的湿强度，此外，在浸湿后，较普通的纤维素纸具备更优秀的耐磨强度、耐破度、撕裂度、耐折度以及柔软度；最重要的是，制备过程中未引入其他疏水性的添加剂，也不需要通过对纤维分子结构进行化学改性，引入新的耐水基团，对环境友好，生物相容性良好，且减少了原材料的限制，大大降低了生产成本，提高了生产效率，并兼具优越的性能和广阔的使用场景，具备良好的商业前景。

在一个具体示例中，纤维素纸由结晶度大于等于 30%的 α -纤维素纤维制备。当所用纤维中 α -纤维素的结晶度大于 30%时，纤维结构足够紧密，此时纤维处理后的弯曲形态变化将更明显。结晶度过低的纤维在本发明浓度范围内的碱液中容易溶解，这是因为低结晶度的纤维之间距离较远，当纤维间的氢键被碱液破坏后由于无法再度形成强氢键，会造成失去强氢键的部分纤维溶解，无法很好地制备耐水纸；而结晶度大于等于 30%的纤维，纤维间的氢键会被碱液破坏，但是由于纤维间的距离较近，当洗去碱液后，近距离的纤维之间又能形成强氢键，此时，纤维素也从纤维素 I 型变成纤维素 II 型，纤维素 II 型呈反平行结构，在纤维素 I 型向纤维素 II 型转变的过程中，纤维扭转，同时由于溶胀现象，纤维活动空间变大，纤维之间便会发生缠绕，形成相勾连的结构，使得纤维之间具有物理强相互作用，且这种作用不依赖于氢键，不会被水分子侵袭破坏，从而赋予纤维素纸张耐水性能。

在一个具体示例中，碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液、氢氧化钙溶液、氨水中的至少一种。

在一个具体示例中，优选地，氢氧化钠溶液为氢氧化钠水溶液，氢氧化钠水溶液的质量百分浓度为 18%~25%。

- 5 在一个具体示例中，纤维素纸的纤维直径为 1 μm ~250 μm ，优选地，纤维素纸的纤维直径为 5 μm ~180 μm ，进一步优选地，纤维素的纤维直径为 10 μm ~50 μm 。在预设直径范围内的纤维能更好地适应本发明中的碱液浓度及处理时间，在获得耐水性的同时，不会损伤纤维本身的强度。

- 10 在一个具体示例中，纤维素纸的纤维来源为木本植物、藤本植物、草本植物中的至少一种。

在一个具体示例中，用水清洗的步骤前，用酸进行中和，在水洗前用酸进行中和，能更好地去除碱液残留。

在一个具体示例中，用水清洗的步骤后，将样品进行保压。

- 15 在一个具体示例中，保压的压力为 0.01 MPa~20 MPa，保压的时间为 0.1 h~24 h。将耐水纸进行保压，能使得纸张更加平整和容易干燥，方便后续处理。

本发明的另一方面，还提供了一种纤维素耐水纸，纤维素耐水纸的纤维之间互相勾连，且纤维素耐水纸不含疏水性添加剂。

- 20 在一个具体示例中，纤维素耐水纸由前述制备方法制备得到。制得的纤维素耐水纸不含疏水性添加剂，环境友好易分解，在水中完全浸没 1 小时后，湿强度最高可达 15.1 MPa，具有广阔的应用前景。

以下结合具体实施例和对比例对本发明做进一步详细的说明。可理解，以下实施例所用的仪器和原料较为具体，在其他具体实施例中，可不限于此。

实施例 1

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 15.0 MPa。

实施例 2

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 30%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 9.7 MPa。

实施例 3

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 10%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的

试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 8.9 MPa。

实施例 4

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 48 小时后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 14.1 MPa。

实施例 5

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钾水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 8.3 MPa。

实施例 6

将竹子中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 230 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，

用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 7.6 MPa。

5 实施例 7

将藤本植物中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 46% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 10 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氨水中，反应 0.5 小时后取出，用适量的酸中和后，用水清洗样品三次，去除残余的化学药品，然后将样品置于压机
10 中，在压力为 4 MPa 下，保压 0.5 小时，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 7.7 MPa。

实施例 8

将棉纤维中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 85% 的微米纤维素
15 纤维，纤维直径约为 20 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 35%、温度为 25℃ 的氢氧化钾水溶液中，反应 10 分钟后取出，用适量的酸中和后，用水清洗样品三次，去除残余的化学药品；将以上步骤重复三次，然后将样品置于压机中，在压力为 2 MPa 下，保压 24 小时，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试
20 条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 15.1 MPa。

实施例 9

将稻草中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 47.6% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 25 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 15%、温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的氢氧化钠水溶液中，反应 48 小时后取出，用适量的酸中和后，用水清洗样品三次，去除残余的化学药品；将以上步骤重
5 复三次，然后将样品置于压机中，在压力为 0.5 MPa 下，保压 0.5 小时然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 10.9 MPa。

实施例 10

10 将稻草中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 47.6% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 25 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 15%、温度为 15 $^{\circ}\text{C}$ 的氢氧化钠水溶液中，反应 48 小时后取出，用适量的酸中和后，用水清洗样品三次，去除残余的化学药品；将以上步骤重
15 复三次，然后将样品置于压机中，在压力为 0.5 MPa 下，保压 0.5 小时然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 8.9 MPa。

实施例 11

20 将稻草中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 47.6% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 25 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 15%、温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 的氢氧化钠水溶液中，反应 48 小时后取出，用适量的酸中和后，用水清洗样品三次，去除残余的化学药品；将以上步骤重

复三次，然后将样品置于压机中，在压力为 0.5 MPa 下，保压 0.5 小时然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将纤维素耐水纸材料裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 9.5 MPa。

5 对比例 1

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 7%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将耐水纸裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 0.1 MPa。

对比例 2

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 5℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将耐水纸裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 5.6 MPa。

对比例 3

将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 3 秒后取出，用适

量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将耐水纸裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 6.3 MPa。

对比例 4

5 将木材中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 20% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 15 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将耐水纸裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没
10 水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 1.5 MPa。

对比例 5

将竹子中的木质素去除，提取得到 α -纤维素结晶度为 50% 的微米纤维素纤维，纤维直径约为 260 μm ，将提取得到的纤维制备成纤维素纸，然后将其置于质量百分浓度为 18%、温度为 25℃ 的氢氧化钠水溶液中，反应 1 分钟后取出，
15 用适量的酸充分中和后，用水清洗样品三次，去除残余的氢氧化钠和酸，然后将样品干燥，得到纤维素耐水纸材料；将耐水纸裁成 10 cm*1.5 cm 的试条，浸没水中 1 小时后取出，用万能力学试验机测试试条的湿抗拉强度，约 3.3 MPa。

表征测试：

将实施例 1 中制备的纤维素耐水纸与未经碱液浸泡处理的普通纤维素纸另
20 外进行耐磨强度测试、耐破度测试、撕裂度测试、耐折度测试以及柔软度测试，测试步骤如下：

(1) 耐磨强度测试

纸张的耐磨度是指纸张在阻力下所能抵抗表面磨损的一种性能。本实验中所用的仪器是美国厂家生产的 Taber Abraser 5135 型号纸张耐磨度测试仪，其工作方式简图如图 6（a）所示。

将试样纸张裁成直径为 10 cm 的圆形，放置固定在耐磨度测试仪上，选择摩擦头的荷重，启动转台，记录纸张磨破时所转的圈数。湿耐磨性能的测试是将试样纸在水中浸泡 1 小时后取出，再按上述步骤进行耐磨性能测试，根据纸张磨破时所转圈数的多少来比较纸张的耐磨性能。测试多个试样以减小实验误差。

（2）耐破度测试

纸张的耐破度是指，单位面积的纸在破裂前所能承受的最大压力，通常用 KPa 表示。本文选用 PTI F18533 型纸板耐破度仪进行测试，其工作方式简图如图 6（b）所示。将纸样裁成 100mm×100mm 的方形，放置样品后，启动电机，记录样品破裂时的压力表数值。湿样品处理方式同耐磨强度测试一致，测试方法与干样品相同。每个样品取 3 个测试点，测试多个样品以减小误差。

耐破度计算公式如下

$$X = \frac{p}{g}$$

式中，X 代表耐破指数（kPa · m²/g），p 代表耐破度（kPa），g 代表纸样定量（g/m²）。

（3）撕裂度测试

纸张撕裂度是指在指定条件下，将预先切口的纸，撕至一定长度所需力的平均值。根据埃尔门多夫方法，选用瑞典公司生产的 L&W 009 撕裂度测试仪进

行抗撕裂性测试，其工作方式简图如图 6（c）所示。将纸样裁成 75mm×65mm 的长方形，把纸片夹好，用仪器上的刀具开出一个整齐的切口。指针与停止器接触，用手速迅速压住摆的停止器，待摆从最远处返回到接近起始位置时，轻轻地停住摆，读取显示的数值。湿样品处理方式同耐磨强度测试一致，测试方法 5 与干样品相同。测试多个样品以减小误差。

撕裂指数的计算公式如下：

$$X = \frac{a}{g}$$

式中，X 代表撕裂指数（mN·m²/g），a 代表撕裂度（mN），g 代表纸样定量（g/m²）。

10 （4）耐折度测试

纸的耐折度是指纸张在受到一定张力的条件下往复折叠固定角度直到折断时的次数，以往复折叠的次数表示。本实验中选用 MIT/U21B 耐折度仪进行试验，其工作方式简图如图 6（d）所示。将纸样裁成 15mm×150mm 的长条，调节耐折度仪的弹簧张力和折叠头，使缝口对齐。调好张力指示器，把纸样夹好，而后锁紧张力杆，使纸样夹紧。松开张力杆锁，然后开始进行测试，纸样开始 15 折叠，直到纸样断裂，记录仪器所显示的折叠次数。湿样品处理方式同耐磨强度测试一致，测试方法与干样品相同。对比折叠次数的大小，来比较纸张耐折性能的优异。测试多个样品以减小误差。

（5）柔软度测试

20 在指定条件下，当柔软度仪板状测头将试样压入夹缝中一定深度（约 8 mm）时，试样本身的抗弯曲力和试样与缝隙处摩擦力的最大矢量之和称为柔软度，

以 mN 表示。柔软度越小，说明纸样越柔软。本实验采用蓝博仪器公司生产的 LB-R1000 型电脑柔软度仪，将纸样裁成 100 mm×100 mm 的大小进行测试，读取显示器上的测量值，横、纵方向应分别测试 10 个数据。湿样品处理方式同耐磨强度测试一致，测试方法与干样品相同。

5 上述表征测试结果分别见图 7~11。

从各实施例可以看出，本发明的方案制备的耐水纸具备良好的湿强度，在水中浸泡一小时后，湿强度最高可达 15.1 MPa，且较未经处理的普通纤维素纸，在浸湿后具备更优异的耐磨强度、耐破度、撕裂度、耐折度以及柔软度。

从对比例 1 可以看出，当碱液浓度下降至 7% 时，湿强度陡降至 0.1 MPa，
10 从对比例 2 可以看出，当温度降至 5 摄氏度时，湿强度也下降至 5.6 MPa，这是因为过低的浓度和反应温度不足以使纤维发生溶胀和扭转，无法制备耐水纸；
对比例 3 中，反应时间过短，反应不充分，纤维之间形成的勾连作用不够强，因此湿强度也仅有 6.3 MPa；对比例 4 中，纤维素的结晶度不足 30%，纤维结构不够紧密，纤维之间距离较远，在本发明的碱液浓度下，当纤维间的氢键被破
15 坏后无法再度形成强氢键，造成失去强氢键的部分纤维溶解，从而制得的纸张湿强度大幅下降；对比例 5 中，纤维直径过大，导致纤维的溶胀后扭转受限，因此纤维间的勾连作用也不够牢固，湿强度仅有 3.3 MPa。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技
20 术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的

普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求 书

1.一种纤维素耐水纸的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将纤维素纸置于碱液中处理 5 秒至 72 小时，取出后用水清洗，然后干燥；
所述碱液的质量百分浓度为 10%~35%，所述碱液的温度大于等于 8℃，且制备过程不引入疏水性添加剂；

5 其中，所述纤维素纸由结晶度大于等于 30%的 α -纤维素纤维制备，所述碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液以及氢氧化锂溶液中的至少一种。

2.根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述碱液的质量百分浓度为 15%~28%，所述碱液的温度为 18℃~32℃。

3.根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氢氧化钠溶液为氢氧化钠水溶液，所述氢氧化钠水溶液的质量百分浓度为 18%~25%。
10

4.根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述纤维素纸的纤维直径为 1 μm ~250 μm 。

5.根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述纤维素纸的纤维直径为 10 μm ~50 μm 。

15 6.根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述纤维素纸的纤维直径为 10 μm ~50 μm 。

7.根据权利要求 1~6 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述纤维素纸的纤维来源为木本植物、藤本植物、草本植物中的至少一种。

8.根据权利要求 1~6 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述用水清洗的步骤前，用酸进行中和。
20

9.根据权利要求 1~6 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述用水清洗的步骤后，将样品进行保压。

10.根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述保压的压力为 0.01

MPa~20 MPa, 所述保压的时间为 0.1 h~24 h。

11.一种纤维素耐水纸, 其特征在于, 由权利要求 1~10 任一项制备得到。

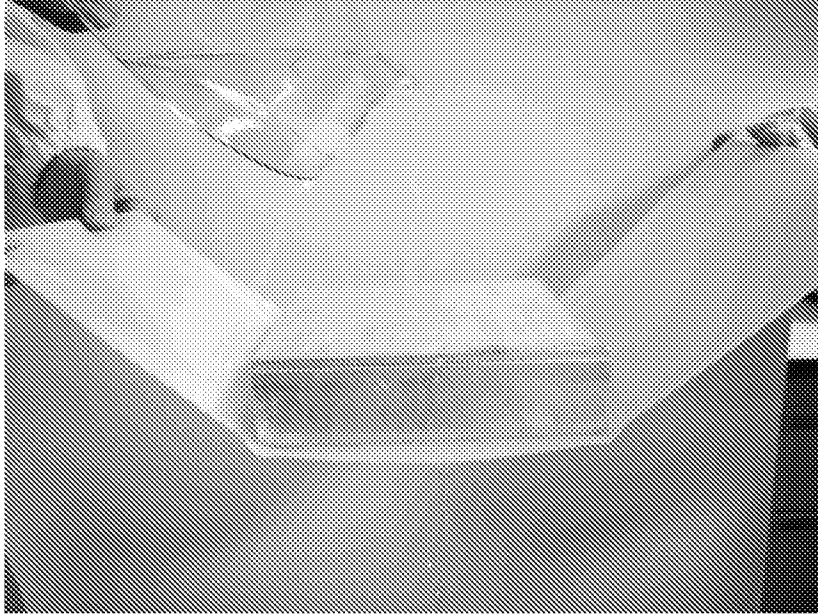


图 1

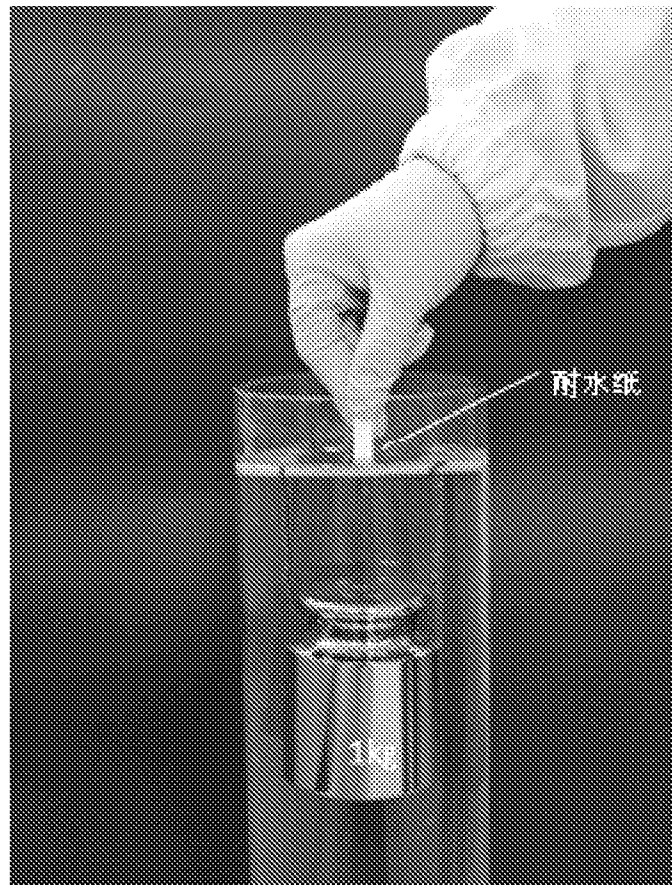


图 2

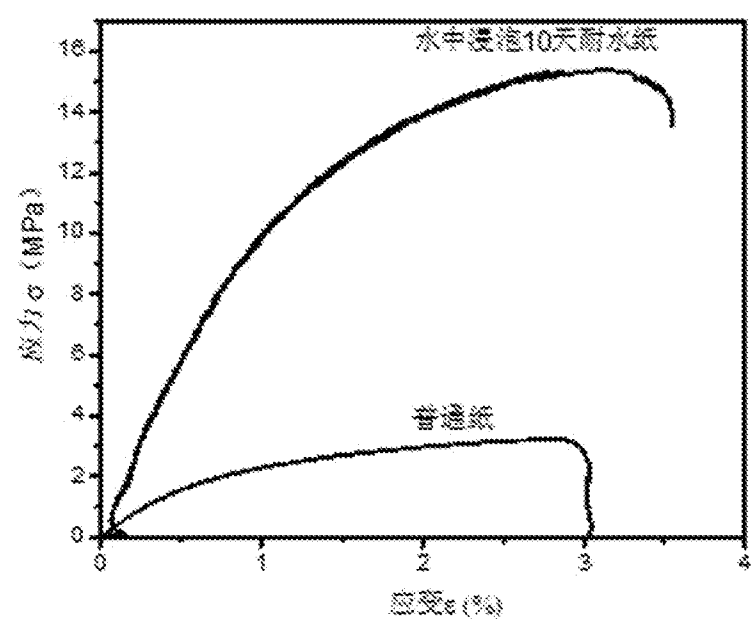


图 3

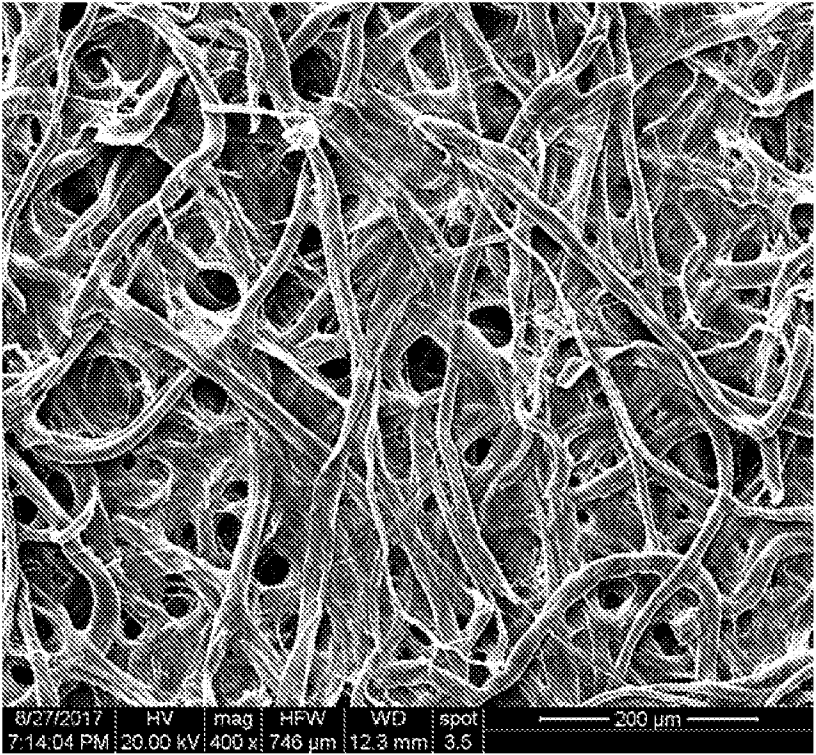


图 4

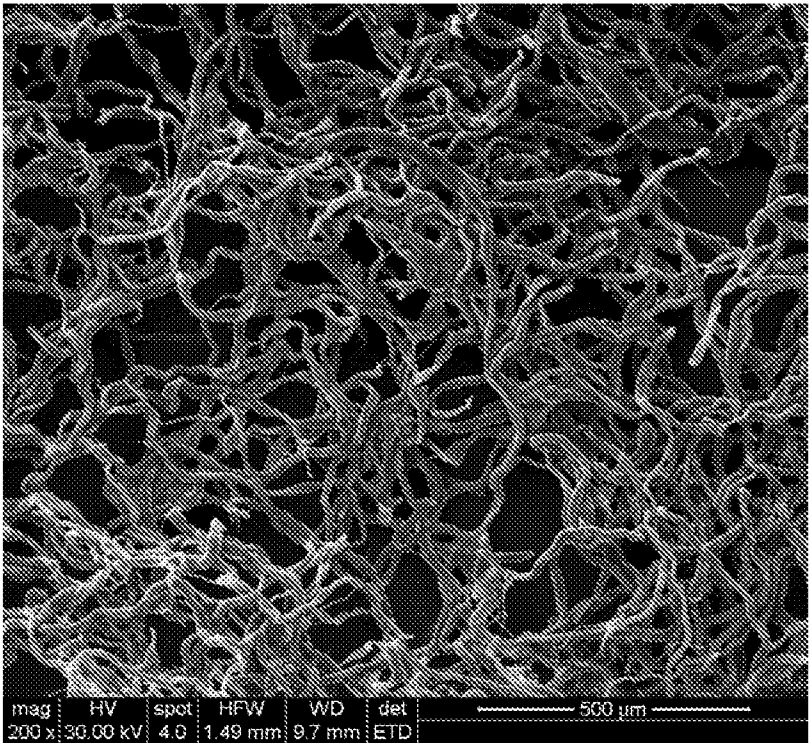


图 5

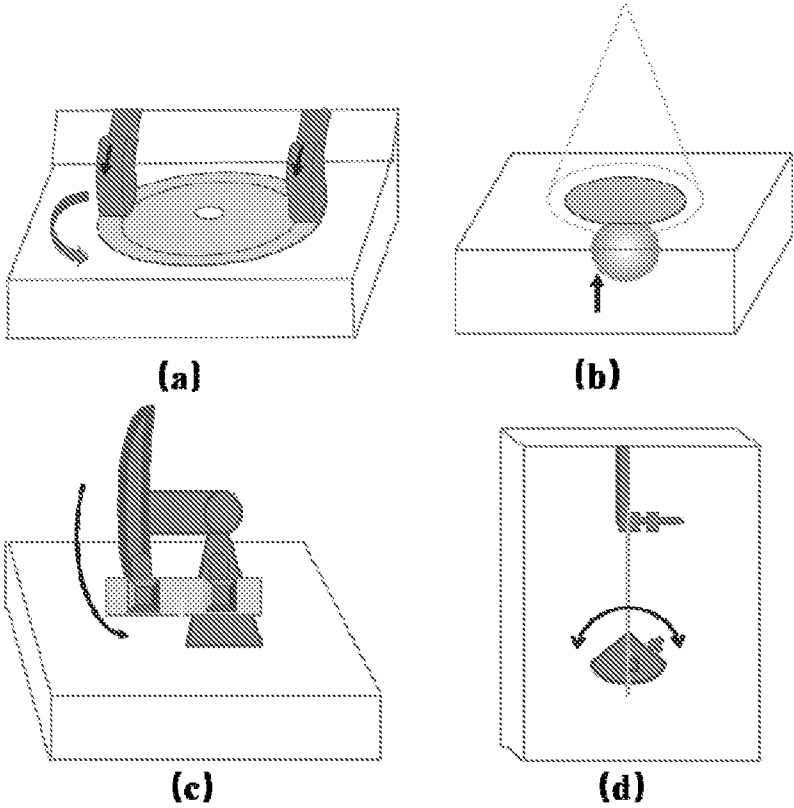


图 6

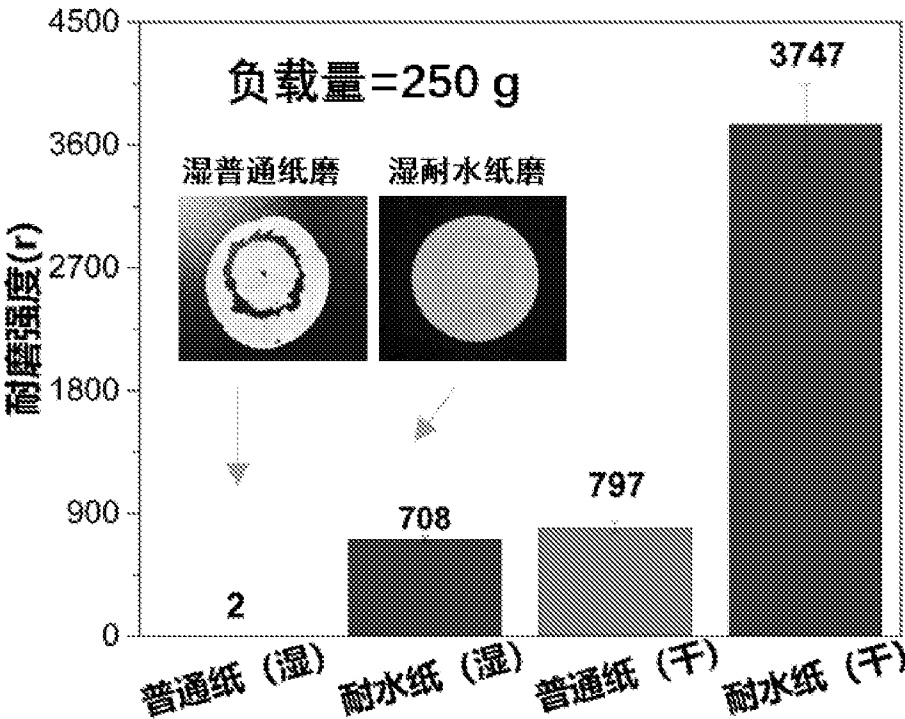


图 7

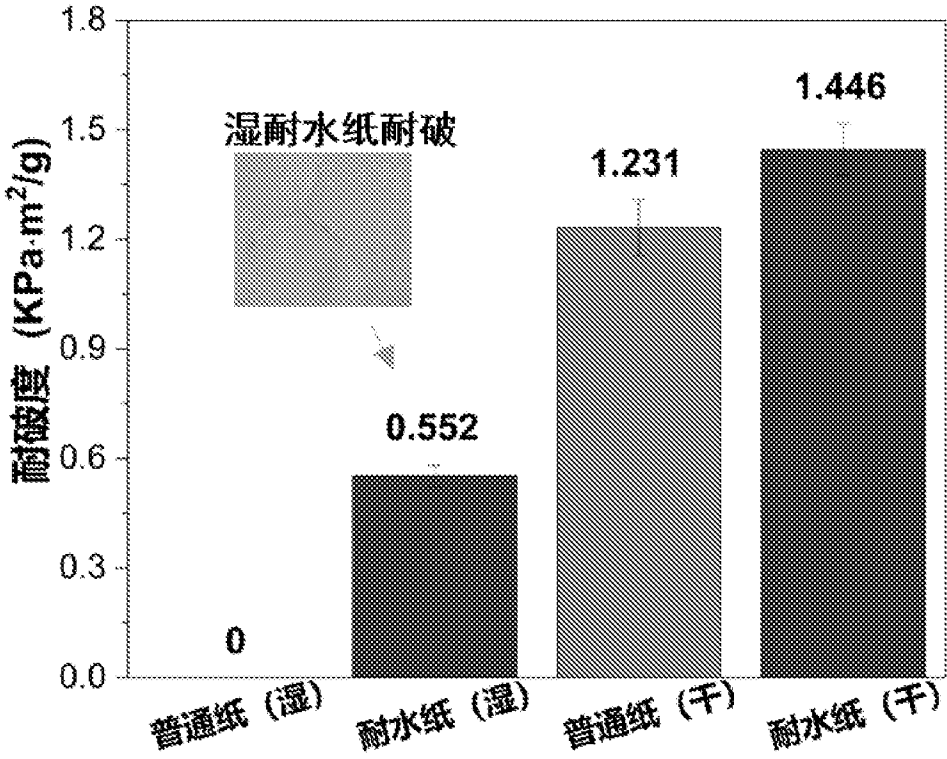


图 8

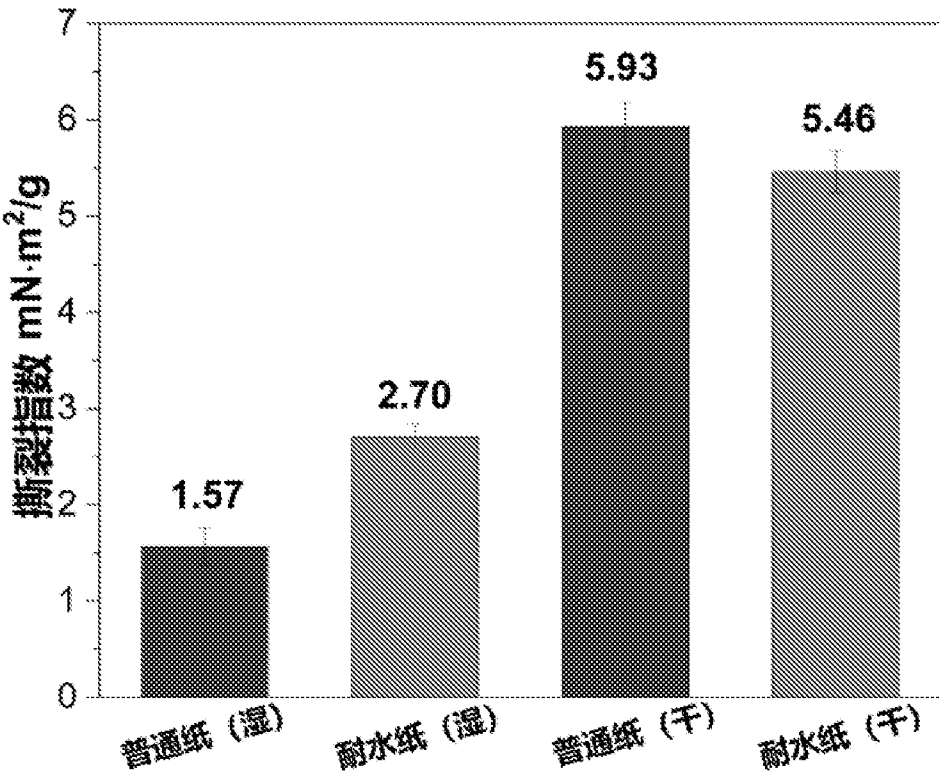


图 9

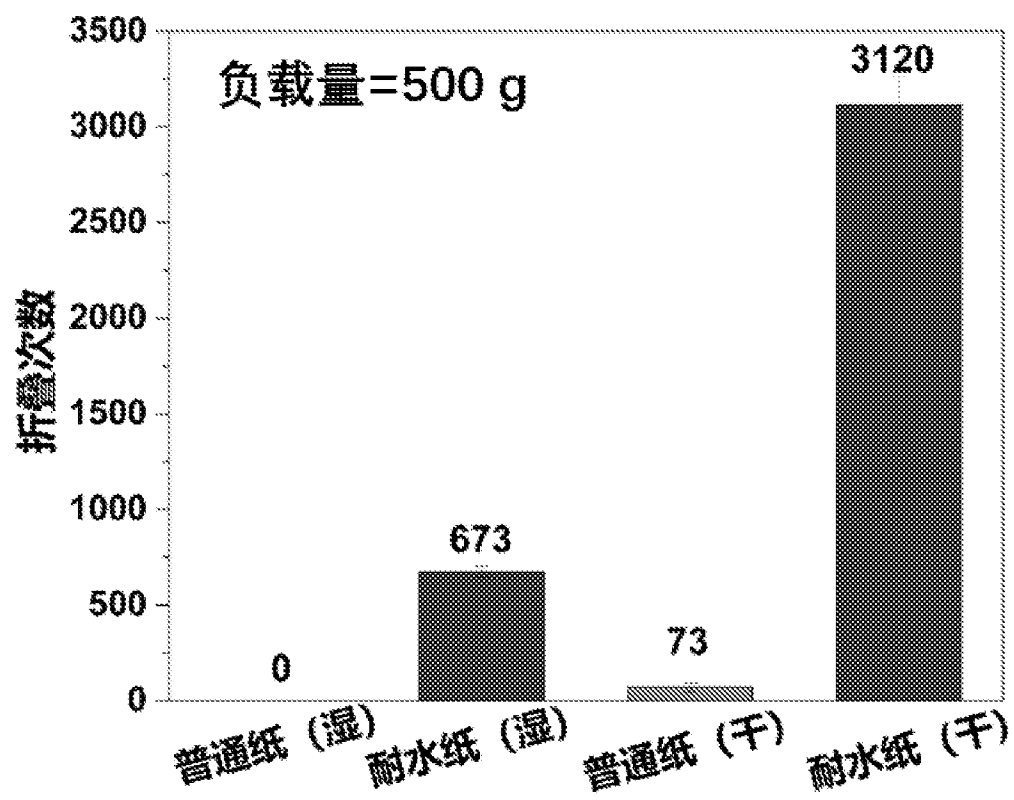


图 10

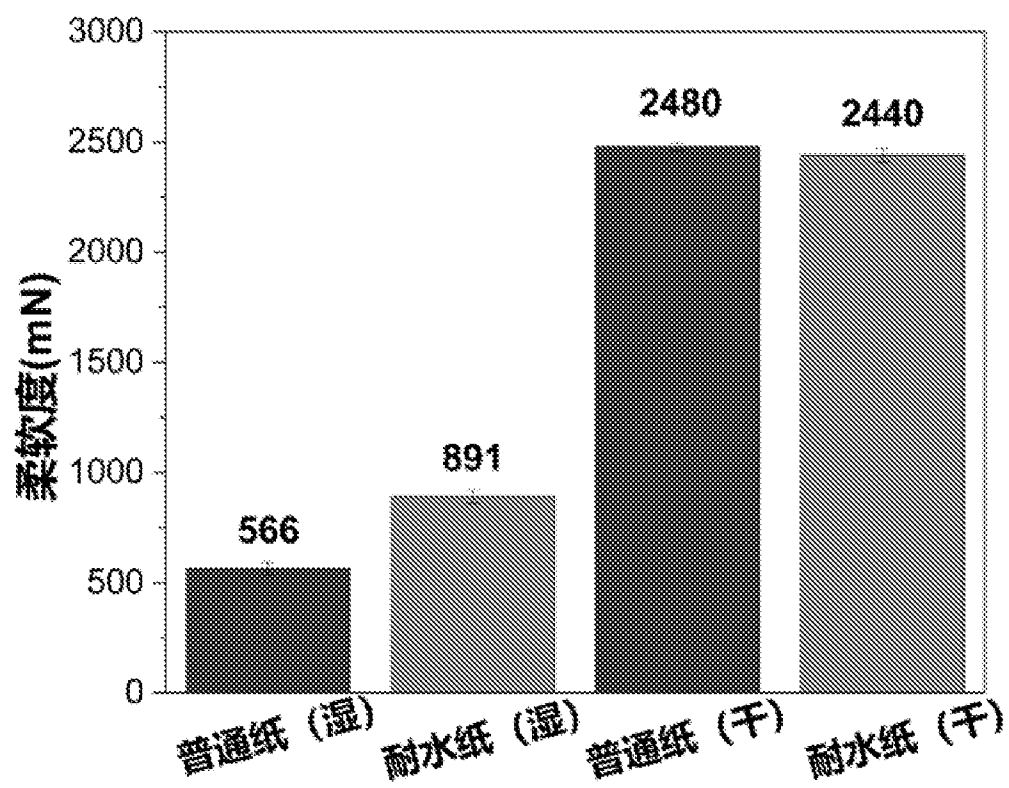


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/094826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H 23/32(2006.01)i; D21H 25/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, DWPI: 纤维素, 纸, 疏水, 耐水, 防水, 碱, 结晶度, α -纤维素, 纤维素II, paper, cellulose, hydrophobic, water resistant, alkaline, crystallinity, α -cellulose, cellulose II**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113026420 A (NANJING UNIVERSITY) 25 June 2021 (2021-06-25) claims 1-11, and description, paragraphs 38, 39 and 45	1-11
A	CN 1535343 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 06 October 2004 (2004-10-06) entire document	1-11
A	CN 107653744 A (CHENGDU NEW KELI CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 February 2018 (2018-02-02) entire document	1-11
A	CN 112301794 A (HANGZHOU MAGNUMATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 February 2021 (2021-02-02) entire document	1-11
A	CN 111925743 A (FUJIAN AGRICULTURE AND FORESTRY UNIVERSITY) 13 November 2020 (2020-11-13) entire document	1-11
A	US 2004074615 A1 (INTERNATIONAL PAPER CO.) 22 April 2004 (2004-04-22) entire document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 August 2022

Date of mailing of the international search report

18 August 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/094826

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113026420	A	25 June 2021	None			
CN	1535343	A	06 October 2004	JP	WO2003010384	A1	24 December 2004
				KR	20040019356	A	05 March 2004
				WO	03010384	A1	06 February 2003
CN	107653744	A	02 February 2018	None			
CN	112301794	A	02 February 2021	None			
CN	111925743	A	13 November 2020	None			
US	2004074615	A1	22 April 2004	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/094826

A. 主题的分类

D21H 23/32(2006.01)i; D21H 25/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

D21H

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, DWPI:纤维素, 纸, 疏水, 耐水, 防水, 碱, 结晶度, α -纤维素, 纤维素II, paper, cellulose, hydrophobic, water resistant, alkaline, crystallinity, α -cellulose, cellulose II

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 113026420 A (南京大学) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 权利要求1-11, 说明书第38, 39和45段	1-11
A	CN 1535343 A (日本制纸株式会社) 2004年10月6日 (2004 - 10 - 06) 全文	1-11
A	CN 107653744 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2018年2月2日 (2018 - 02 - 02) 全文	1-11
A	CN 112301794 A (杭州众材科技有限公司) 2021年2月2日 (2021 - 02 - 02) 全文	1-11
A	CN 111925743 A (福建农林大学) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 全文	1-11
A	US 2004074615 A1 (INT PAPER CO) 2004年4月22日 (2004 - 04 - 22) 全文	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年8月5日

国际检索报告邮寄日期

2022年8月18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

高蓓蓓

电话号码 86-(010)-62084928

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/094826

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	113026420	A	2021年6月25日	无	
CN	1535343	A	2004年10月6日	JP W02003010384 A1	2004年12月24日
				KR 20040019356 A	2004年3月5日
				WO 03010384 A1	2003年2月6日
CN	107653744	A	2018年2月2日	无	
CN	112301794	A	2021年2月2日	无	
CN	111925743	A	2020年11月13日	无	
US	2004074615	A1	2004年4月22日	无	