



团 体 标 准

T/CCEIA 0002—2024

纳米纤维素

Nanocellulose materials

2024-12-22 发布

2025-03-01 实施

中国纤维素行业协会 发 布
中国标准出版社 出 版

目 次

前言 III

1 范围1

2 规范性引用文件1

3 术语和定义1

4 产品分类1

5 要求2

6 检验方法2

7 质量检验规则7

8 包装、标志、贮存及运输9

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国纤维素行业协会提出。

本文件由中国纤维素行业协会标准化技术工作委员会归口。

本文件起草单位：北京理工大学、重庆力宏精细化工有限公司、西安北方惠安化学工业有限公司、中国林业科学研究院木材工业研究所、碳衡(重庆)生物质新材料有限公司、河北业之源新材料股份有限公司、北京林业大学、中国科学院理化技术研究所、齐鲁工业大学、济南圣泉集团股份有限公司、中国纤维素行业协会。

本文件主要起草人：邵自强、刘燕华、夏银凤、郭炳毅、吕少一、黄进、胡中成、陈胜、吴敏、许凤、隋晓飞、张永涛、陈煜、卢英。

纳米纤维素

1 范围

本文件规定了纳米纤维素的要求和检测方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存。
本文件适用于以天然植物资源(棉、木等)为原料制作的纳米纤维素材料的质量检验和验收。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 9107—2023 精制棉

GB/T 13464—2008 物质热稳定性的热分析试验方法

QB/T 2303.10 电池用浆层纸 第10部分:pH值的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

纳米纤维素 nanocellulose materials

通过化学、物理、生物或者相结合的方法得到的,三维结构中至少有一维尺度在 0.1 nm~100 nm 范围内的纤维素材料。

注:它代表了纤维素的一种物理形式,其化学结构是经适度化学修饰或未修饰的 D-吡喃式葡萄糖在 1,4 位以 β -糖苷键组成的长链分子。

3.2

纳米纤维素晶体 cellulose nanocrystals; cellulose nanowhiskers

直径范围为 0.1 nm~100 nm,长径比不大于 50 的短棒状纳米材料。

3.3

纳米纤维素纤维 cellulose nanofibers

直径范围为 0.1 nm~100 nm,长径比大于 50 的线状纳米材料。

3.4

纳米纤维素片 cellulose nanoflakes

厚度范围为 0.1 nm~100 nm 的片状纳米材料。

4 产品分类

纳米纤维素按照尺寸分为纳米纤维素晶体、纳米纤维素纤维及纳米纤维素片。

纳米纤维素按呈现的外观状态分为干粉态和液浆态。

5 要求

5.1 外观

外观应满足以下要求：

- a) 干粉态纳米纤维素应为无聚结、白色或淡灰色等,色泽均匀；
- b) 液浆态纳米纤维素应为有一定流动性、乳白色或淡灰色等的水分散液或膏状物。

5.2 理化指标

纳米纤维素主要理化指标应符合表 1 的规定。

表 1 纳米纤维素主要理化指标

序号	项目		指标
1	尺寸(直径、长度、厚度)		至少有一维为纳米尺度
2	结晶度/%	纳米纤维素晶体	≥70
		纳米纤维素纤维、纳米纤维素片	≥60
3	固含量 ^a /%	液浆态	≥0.1
		干粉态	≥90 ^b
4	聚合度		≥100
5	初始分解温度(5%热失重)/℃		≥240
6	纤维素含量/%		≥85
7	pH值		5.5~8.0
8	Zeta电位绝对值(0.1%溶液)/mV		≥15
注:以上指标为推荐指标,具体由双方协议拟定。			
^a 纳米纤维素产品有液浆态和干粉态两种状态,一般固含量是指液浆态纳米纤维素中去除水分后的纳米纤维素质量占比,液浆态纳米纤维素的固含量测试是在规定条件下烘干,然后计算固体量占烘干前水分散液质量的百分数。			
^b 即干粉含水量≤10%。含水量指干粉态纳米纤维素中所含有的水分质量占比,干粉态纳米纤维素的含水量参照GB/T 9107—2023中6.5的方法进行测试。			

6 检验方法

6.1 外观

外观采用目视检测。

6.2 理化指标

6.2.1 尺寸

6.2.1.1 仪器、设备

6.2.1.1.1 显微镜:透射电子显微镜或原子力显微镜。

- 6.2.1.1.2 超声波清洗器:超声功率 50 W~150 W,频率 40 kHz。
- 6.2.1.1.3 碳支持膜:直径 3.05 mm、目数 230 目。
- 6.2.1.1.4 铜网:直径 3.05 mm、目数 230 目。
- 6.2.1.1.5 红外灯:功率 100 W~200 W。
- 6.2.1.1.6 计时器:精度 0.1 s。
- 6.2.1.1.7 称量天平:精度 0.000 1 g。
- 6.2.1.1.8 瓶子材质:玻璃瓶。

6.2.1.2 采用透射电子显微镜(TEM)测试纳米纤维素的尺寸

6.2.1.2.1 操作步骤

在室内 20℃~25℃,试验操作步骤如下:

- a) 配制质量分数为 0.01% 的纳米纤维素水分散液 10 mL,若样品为粉末时,则将纳米纤维素粉末均匀分散在水中;若样品为液浆态时,则将纳米纤维素分散液稀释至 0.01%;
- b) 将 10 mL 纳米纤维素水分散液置于超声波清洗器中,超声功率 100 W、超声频率 20 kHz~40 kHz,超声分散 10 min;
- c) 取 10 μ L 分散液滴在有碳支持膜的铜网上,其中碳支持膜、铜网规格均为直径 3.05 mm、目数 230 目,使其呈完全包覆状的小液滴,静置 2 min;
- d) 使用滤纸在不触碰碳支持膜的条件下将分散液吸干,为保障制样准确可以再重复一次制样;
- e) 配制质量分数为 2% 的磷钨酸染色液,或质量分数为 2% 的醋酸双氧铀染色液;
- f) 取 10 μ L 染色液滴在负载样品的铜网上,使其呈完全包覆状的小液滴,避光静置 20 min,对样品进行染色处理;
- g) 使用滤纸在不触碰碳支持膜的条件下将染色液吸干;
- h) 将染色后的碳支持膜静置风干至少 0.5 h 或用红外灯照射干燥;
- i) 用去离子水洗去未发生反应的染色液,步骤同染色处理,需洗涤 3 次~4 次;
- j) 将负载样品的铜网静置风干至少 12 h 或用红外灯照射干燥;
- k) 在透射电子显微镜下测试并记录不同位置纳米纤维素形貌。

6.2.1.2.2 结果分析

取 100 nm 标尺的 TEM 图像,采用透射电子显微镜仪器自带粒径测量程序,测量统计不低于 100 根纳米纤维素尺寸,并通过数据处理软件绘图得到尺寸分布曲线和平均尺寸。

6.2.1.3 采用原子力显微镜(AFM)测试纳米纤维素的尺寸

6.2.1.3.1 操作步骤

在室内 20℃~25℃下,试验操作步骤如下:

- a) 配制质量分数为 0.01% 的纳米纤维素水分散液 10 mL,若样品为粉末时,则将纳米纤维素粉末均匀分散在水或乙醇等溶剂中;若样品为液浆态时,则将纳米纤维素分散液稀释至 0.01%;
- b) 将 10 mL 纳米纤维素水分散液置于超声波清洗器中,超声功率 100 W、超声频率 20 kHz~40 kHz,超声分散 10 min;
- c) 取 10 μ L 分散液滴在有碳支持膜的硅片上,使其呈完全包覆状的小液滴,静置 2 min;
- d) 使用滤纸在不触碰硅片的条件下将分散液吸干,为保障制样准确可以再重复一次制样;

- e) 将负载样品的硅片静置风干至少 12 h 或用红外灯照射干燥；
- f) 在原子力显微镜下测试并记录不同位置纳米纤维素形貌, 优选无剧烈堆叠区域。

6.2.1.3.2 结果分析

取 100 nm 标尺的 AFM 图像, 采用原子力显微镜仪器自带测量程序, 测量统计不低于 100 根纳米纤维素尺寸, 并通过数据处理软件绘图得到尺寸分布曲线和平均尺寸。

6.2.2 结晶度

6.2.2.1 仪器、设备

6.2.2.1.1 真空干燥箱: 温度范围 30 °C~300 °C, 精度 ±1 °C。

6.2.2.1.2 X 射线衍射仪: 扫描范围 0.2°~120°。

6.2.2.1.3 称量天平: 精度 0.000 1 g。

6.2.2.2 操作步骤

纳米纤维素的结晶度采用 X 射线衍射仪测试, 然后根据 Segal 法估算结晶度。对于干粉纳米纤维素可以直接用于测试, 液浆态纳米纤维素则需要预处理操作。

在室内 20 °C~25 °C, 试验操作步骤如下:

- a) 称取液浆态纳米纤维素 10 g (液浆态的固含量应 ≥0.2 g), 将其放入培养皿内;
- b) 将样品置于 50 °C、-0.1 MPa 的真空干燥箱中干燥 12 h~24 h, 直至得到干燥的纳米纤维素薄膜;
- c) 启动并调整仪器设备, 使用波长 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ 的 Cu-K α 射线, 设置仪器参数: 40 kV, 40 mA, 角度范围 5°~50°(2 θ), 扫描速率 2°/min, 步长是 0.02, 停留时间是 0.2 s;
- d) 将纳米纤维素样品置于样品台上, 并将样品中心对准样品台中心线。

平行扫描 3 次, 其算术平均值为扫描结果, 并绘制峰线。

6.2.2.3 结果分析

使用 Segal 法估算, 按公式(1)计算:

$$\text{CrI} = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

CrI —— 纳米纤维素的结晶度;

I_{002} —— 纤维素的(002)晶面峰的最大衍射强度;

I_{am} —— 2 θ 为 18°时的衍射强度, 是(110)晶面与(200)晶面衍射峰的最低点, 即无定形区的衍射强度。

注: 6.2.2.2 a) 中液浆态纳米纤维素 10 g, 是以浓度为 2% 的固含量为例。实际操作过程中, 由于受检液浆态纳米纤维素的固含量不同, 需保证此处取样的纳米纤维素干物质含量 ≥0.2 g。

6.2.3 固含量

6.2.3.1 仪器、设备

6.2.3.1.1 干燥箱: 温度范围 30 °C~300 °C, 精度 ±1 °C。

6.2.3.1.2 称量天平: 精度 0.000 1 g。

6.2.3.2 操作步骤

操作步骤如下：

- a) 将称量瓶置于 105℃干燥箱 3 h,烘干后放入干燥器中冷却至室温,称重,重复操作至称量瓶恒重(两次质量差≤0.002 g),最终质量记为 m ;
- b) 取液浆态纳米纤维素样品 100 g,质量记为 m_0 ,放入称量瓶中;
- c) 将样品及称量瓶放入 105℃干燥箱中,干燥至绝干,放入干燥器内冷却 30 min~60 min,称量样品和称量瓶的总质量,精确至 0.000 2 g,记为 m_1 。

6.2.3.3 结果分析

纳米纤维素的固含量按照公式(2)计算。

$$X = \frac{m_1 - m}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X ——试样中固含量的质量分数；
- m_1 ——烘干后称量瓶及纳米纤维素的总质量,单位为克(g)；
- m ——称量瓶质量,单位为克(g)；
- m_0 ——纳米纤维素质量,单位为克(g)。

每份试样平行测定 3 次,取其平均值,结果修至小数点后两位。

6.2.4 聚合度

按 GB/T 9107—2023 附录 B 的要求进行聚合度测定,其中:液浆态纳米纤维素测试提前需预处理,在 105℃烘箱下提前烘干去除水分,使样品呈干态。

6.2.5 初始分解温度

按 GB/T 13464—2008 的要求进行初始分解温度测定,其中:液浆态纳米纤维素提前需预处理,在 105℃烘箱下提前烘干去除水分,使样品呈干态。

6.2.6 纤维素含量

6.2.6.1 仪器、设备

- 6.2.6.1.1 干燥箱:温度范围 30℃~300℃,精度±1℃。
- 6.2.6.1.2 真空泵:抽速速率 50 Hz~80 Hz。
- 6.2.6.1.3 烧杯:1 000 mL。
- 6.2.6.1.4 棕色试剂瓶:1 500 mL~2 000 mL。
- 6.2.6.1.5 锥形瓶:250 mL。
- 6.2.6.1.6 称量天平:精度 0.000 1 g。
- 6.2.6.1.7 微孔滤膜:聚四氟乙烯材质,孔径 0.22 μm。

6.2.6.2 操作步骤

采用硝酸-乙醇纤维素的测定方法。操作步骤如下：

- a) 配制硝酸-乙醇混合液:量取 800 mL 乙醇(95%)于干净的烧杯中,在玻璃棒的搅拌下缓慢加入 200 mL 硝酸(密度 1.42 g/cm³),待搅拌充分均匀后,倒入棕色试剂瓶中备用(该混合液只宜用前

临时配制,不应存放过久);

- b) 称取 1 g(精确至 0.000 1 g)绝干状态的纳米纤维素样品(液浆态和干粉态纳米纤维素,需置于 105 °C 干燥箱中,干燥至绝干状态,一般干粉态干燥 2 h~4 h,液浆态根据水分含量不同,干燥时间也不同,一般干燥 12 h~24 h),记为 m_0 ,然后放入于洁净干燥锥形瓶中,加入 25 mL 硝酸-乙醇混合液,装上回流冷凝器,放入沸水浴中加热 1 h,在加热时,随时摇荡瓶内容物,以防止试样跳动;
- c) 移去冷凝管,将锥形瓶自水浴中取出,静置片刻,待纳米纤维素残渣沉积瓶底后,用倾泻法倒入带有微孔滤膜的玻璃过滤器,尽量不使试样流出;空白聚四氟乙烯微孔滤膜的质量记为 m_2 ;
- d) 用真空泵将滤器中的滤液吸干,再用玻璃棒引流入玻璃过滤器后,残留在微孔滤膜上的纳米纤维素残渣移入锥形瓶中,量取 25 mL 硝酸-乙醇混合液,分数次将微孔滤膜上的全部纳米纤维素残渣移入瓶中,装上回流冷凝器,再在沸水浴上加热 1 h,如此重复 3 次;
- e) 将锥形瓶内容物全部移入玻璃过滤器,用 10 mL 硝酸-乙醇混合液洗涤纳米纤维素残渣,再用热水洗涤至洗涤液用甲基橙试纸不呈酸性反应为止,最后再用乙醇洗涤两次,吸干洗液,取下带有纳米纤维素残渣的微孔滤膜,移入烘箱,于 105 °C±2 °C 烘干至恒重,记为 m_1 。

6.2.6.3 结果分析

木浆、棉浆等为原料制备纳米纤维素的纤维素含量 X 按照公式(3)计算。

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——烘干后纳米纤维素残渣与微孔滤膜的质量,单位为克(g);

m_2 ——空白微孔滤膜质量,单位为克(g);

m_0 ——绝干状态的纳米纤维素试样质量,单位为克(g)。

每份试样平行测定 3 次,取其平均值,结果修至小数点后两位。

6.2.7 pH 值

6.2.7.1 仪器、设备

6.2.7.1.1 超声波清洗器:超声功率 50 W~150 W,频率 40 kHz。

6.2.7.1.2 瓶子材质:玻璃瓶。

6.2.7.2 操作步骤

按 GB/T 2303.10 的要求进行测定,其中下列操作在室内 20 °C~25 °C 下完成:

- a) 液浆态纳米纤维素需要用去离子水稀释配制成质量分数为 0.1% 的分散液;
- b) 干粉态纳米纤维素配制成质量分数为 0.1% 的分散液;
- c) 分散液放入超声波清洗器中,超声功率 100 W、超声频率 40 kHz,超声分散 5 min~10 min,再进行 pH 值测试。

6.2.7.3 结果分析

每个样品平行测试 3 次,求取平均值。

6.2.8 Zeta 电位

6.2.8.1 仪器、设备

- 6.2.8.1.1 超声波清洗器:超声功率 50 W~150 W,频率 40 kHz。
- 6.2.8.1.2 Zeta 电位分析仪。
- 6.2.8.1.3 瓶子材质:玻璃瓶。

6.2.8.2 操作步骤

采用 Zeta 电位仪测试纳米纤维素分散液的 Zeta 电位,在室内 20℃~25℃下操作。操作步骤如下:

- a) 将一定质量的液浆态纳米纤维素配成质量分数为 0.1% 的分散液,或将纳米纤维素干粉按照质量分数 0.1% 均匀分散在去离子水中,放入超声波清洗器中,超声功率 100 W、超声频率 40 kHz,超声分散 1 min~2 min;
- b) 取超声后的 1 mL~2mL 分散液放入样品池,待测;
- c) 操作 Zeta 电位仪,读取 Zeta 值,记录数据。

6.2.8.3 结果分析

Zeta 电位用绝对值表示。每组样品平行测试 3 次,求取平均值,结果修至小数点后两位。

7 质量检验规则

7.1 检验分类

本文件规定的检验分类如下:

- a) 鉴定检验;
- b) 质量一致性检验。

7.2 鉴定检验

7.2.1 检验项目

检验项目及顺序见表 2。

表 2 检验项目表

序号	检验项目	鉴定检验	质量一致性检验	“要求”对应的章 条编号	“检验方法”对应 的章条编号
1	外观	●	●	5.1	6.1
2	尺寸	●	●	5.2	6.2.1
3	结晶度	●	●	5.2	6.2.2
4	(液浆态)固含量	●	●	5.2	6.2.3
6	(干粉态)干粉的含水量	●	●	5.2	6.2.3
5	聚合度	●	●	5.2	6.2.3
7	初始分解温度(5% 热失重)	●	—	5.2	6.2.5

表 2 检验项目表（续）

序号	检验项目	鉴定检验	质量一致性检验	“要求”对应的章 条编号	“检验方法”对应 的章条编号
8	纤维素含量	●	●	5.2	6.2.6
9	pH 值	●	—	5.2	6.2.7
10	Zeta 电位	●	●	5.2	6.2.8
注：“●”为必检项目；“—”为不检项目。					

7.2.2 受检样品数

受检样品取样的具体步骤如下：

- a) 对于干粉态纳米纤维素,用勺、铲或采样探子沿一定方向分别抽取上、中、下部样品,将各组样品充分混合后送检；
- b) 对于液浆态纳米纤维素,先将物料搅拌均匀,后取出样品,再另取数桶,然后充分混合,将各组样品充分混合后送检。

纳米纤维素的外观、尺寸、性能检验按照随机的方法抽取受检样品,至少检验三组样品。

7.2.3 合格判定

检验结果全部符合第 5 章要求,则判断鉴定检验合格,否则判断鉴定检验不合格。

7.3 质量一致性检验

7.3.1 检验项目

质量一致性检验项目见表 2。

7.3.2 组批原则

7.3.2.1 纳米纤维素的小批应由同一配方、相同工艺制备的产品组成。

7.3.2.2 总批由若干小批组成,组批前小批的外观等指标应相近。

7.3.2.3 除合同另有规定外,干粉态物料的总批重量一般不超过 1 t,液浆态物料的总批重量一般不超过 5 t。

7.3.3 抽样方案

根据样品组成总量的不同,按表 3 所定抽取相应数量的样品。

表 3 抽样方案表

单元总数量	2~8	9~15	16~25	26~50	51~90	91~150
抽样样品数量/份	2	3	5	8	13	20

每份样品抽取的质量如表 4 所示。

表 4 抽样质量

物料状态	取样质量/g
液浆态	250
干粉态	10

7.3.4 抽样方法

受检样品取样方法同 7.2.2。

7.3.5 合格判据

检验结果符合表 1 的主要性能指标要求时,判该批产品质量一致性检验合格。

检验项目任一结果不符合规定要求时,允许加倍取样,对不符合规定要求的项目进行再次提交检验,若再次检验结果符合规定要求,则判定该批质量一致性检验合格;若再次检验结果仍有不符合规定要求的项目,则判定该批产品质量一致性检验不合格。

7.4 包装检验

7.4.1 检验项目

包装质量检验项目见表 5。

表 5 包装质量检验项目表

序号	检验项目	“要求”对应的章条编号	“检验方法”对应的章条编号
1	包装	8.1	目视
2	标志	8.2	

7.4.2 检验数量

包装检验受检样品数为 100% 检验。

7.4.3 合格判据

所有检验项目符合 8.1、8.2 要求时,则判包装检验合格,否则判定包装检验不合格。

8 包装、标志、贮存及运输

8.1 包装

包装应密封良好,封装前进行紫外杀菌处理。干粉态包装采用防水聚乙烯膜袋,液浆态采用密封塑料桶包装。

除以上容器外也可采用其他满足密封、不泄漏、安全等要求的容器。

8.2 标志

8.2.1 标志应粘贴在包装物明显位置处,标志应规整清晰牢靠。

8.2.2 标志主要包含产品名称、批号、重量、装货人、检验员、装货日期等。

8.3 贮存和运输

8.3.1 产品的贮存温度一般应保持在 5℃~40℃,通风良好;产品在密封状态良好、满足贮存状态的情况下,保质期不超过 24 个月。

8.3.2 产品的运输过程中温度范围一般不应超出 5℃~40℃,同时保证产品的包装清洁和不破损。

8.3.3 贮存和运输过程产品严禁重压,同时避免与可使产品变质或使包装袋/桶损坏的物品混存、混运。
