

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials

Mesure du degré de polymérisation moyen viscosimétrique des matériaux isolants cellulosiques neufs et vieillis à usage électrique

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2007 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland
Email: inmail@iec.ch
Web: www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

- Catalogue of IEC publications: www.iec.ch/searchpub

The IEC on-line Catalogue enables you to search by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, withdrawn and replaced publications.

- IEC Just Published: www.iec.ch/online_news/justpub

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details twice a month all new publications released. Available on-line and also by email.

- Electropedia: www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 20 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary online.

- Customer Service Centre: www.iec.ch/webstore/custserv

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please visit the Customer Service Centre FAQ or contact us:

Email: csc@iec.ch

Tel.: +41 22 919 02 11

Fax: +41 22 919 03 00

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

- Catalogue des publications de la CEI: www.iec.ch/searchpub/cur_fut-f.htm

Le Catalogue en-ligne de la CEI vous permet d'effectuer des recherches en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Il donne aussi des informations sur les projets et les publications retirées ou remplacées.

- Just Published CEI: www.iec.ch/online_news/justpub

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille deux fois par mois les nouvelles publications parues. Disponible en-ligne et aussi par email.

- Electropedia: www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 20 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International en ligne.

- Service Clients: www.iec.ch/webstore/custserv/custserv_entry-f.htm

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions, visitez le FAQ du Service clients ou contactez-nous:

Email: csc@iec.ch

Tél.: +41 22 919 02 11

Fax: +41 22 919 03 00

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials

Mesure du degré de polymérisation moyen viscosimétrique des matériaux isolants cellulosiques neufs et vieillis à usage électrique

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

CONTENTS

FOREWORD.....	3
INTRODUCTION.....	5
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 Terms, definitions and symbols	6
3.1 Terms and definitions	6
3.2 Symbols	7
4 Principle	8
5 Apparatus and reagents	8
6 Specimens	9
6.1 Preparation of specimens	9
7 Experimental procedure.....	10
7.1 Measurement of water content of paper.....	10
7.2 Determination of viscosity	10
8 Test report.....	16
Annex A (normative) Cuen solution	17
Annex B (normative) Preparation of Cuen solution	18
Annex C (normative) Procedure for the verification of the ratio $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$ of the Cuen solution.....	21
Annex D (informative) Numerical values of the product $[\eta] \cdot c$ as a function of ν_s according to Martin's formula	22
Bibliography.....	23
Table 1 – Symbols	7
Table 2 – $\overline{DP}_v$ values of specimen	10
Table D.1 – $[\eta] \cdot c$ as a function of ν_s ($k = 0,14$).....	22
Figure 1 – Chemical structure of cellulose	6
Figure 2 – Ubbelohde viscometer tube	14

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**MEASUREMENT OF THE AVERAGE VISCOMETRIC DEGREE OF
POLYMERIZATION OF NEW AND AGED CELLULOSIC ELECTRICALLY
INSULATING MATERIALS**

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with an IEC Publication.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 60450 has been prepared by subcommittee 15E: Methods of test, of IEC technical committee 15: Insulating materials.

This second edition cancels and replaces the first edition, published in 1974, and constitutes a technical revision. Experience has indicated the need for improved description of the experimental method. It describes a revised procedure that overcomes the limitations of the first edition.

This consolidated version of IEC 60450 consists of the second edition (2004) [documents 15E/229/FDIS and 15E/235/RVD] and its amendment 1 (2007) [documents 112/49/CDV and 112/66/RVC].

The technical content is therefore identical to the base edition and its amendment(s) and has been prepared for user convenience.

It bears the edition number 2.1.

A vertical line in the margin shows where the base publication has been modified by amendment 1.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 3.

The committee has decided that the contents of the base publication and its amendments will remain unchanged until the maintenance result date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

INTRODUCTION

Experience has indicated the need for an improved description of the experimental method for the reproducible determination of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating material.

The major error appears to arise from oxidative degradation occurring during processing and effluxing. Other significant factors include the need to ensure that all of the material is dissolved and used, as well as the effect of the speed of effluxing.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

MEASUREMENT OF THE AVERAGE VISCOMETRIC DEGREE OF POLYMERIZATION OF NEW AND AGED CELLULOSIC ELECTRICALLY INSULATING MATERIALS

1 Scope

This International standard describes a standardized method for the determination of the average viscometric degree of polymerization ($\overline{DP}_v$) of new and aged cellulosic electrically insulating materials. It may be applied to all cellulosic insulating materials such as those used in transformer, cable or capacitor manufacturing.

The methods described can also be used for the determination of the intrinsic viscosity of solutions of chemically modified kraft papers, provided that these dissolve completely in the selected solvent.

Caution should be taken if the method is applied to loaded kraft papers.

NOTE Within a sample of material, all the cellulose molecules do not have the same degree of polymerization so that the mean value measured by viscometric methods is not necessarily the same as that which may be obtained by, for instance, osmotic or ultra centrifuging methods.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60814, *Insulating liquids – Oil-impregnated paper and pressboard – Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration*

ISO 287, *Paper and board – Determination of moisture content – Oven-drying method*

ISO 3105, *Glass capillary kinematic viscometers – Specifications and operating instructions*

3 Terms, definitions and symbols

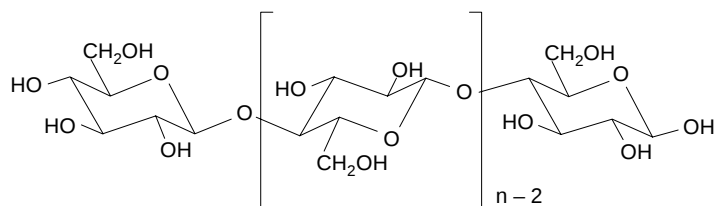
For the purposes of this document, the following terms, definitions and symbols apply.

3.1 Terms and definitions

3.1.1 degree of polymerization of a cellulose molecule

number of anhydrous- β -glucose monomers, $C_6H_{10}O_5$, in the cellulose molecule

NOTE Figure 1 shows the chemical structure of cellulose.



IEC 424/04

Figure 1 – Chemical structure of cellulose

3.1.2**Cuen**

1 mol/l aqueous solution of bis(ethylenediamine)copper(II) hydroxide

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$. [CAS 14552-35-3]¹

NOTE In some countries the abbreviation CED is used for bis(ethylenediamine)copper(II) hydroxide.

3.1.3**paper**

cellulosic electrically insulating material, such as paper, presspaper, pressboard and components made thereof

NOTE In the present document such paper is termed "paper".

3.2 Symbols

Symbols used in this standard are shown in Table 1.

Table 1 – Symbols

Symbol	Definition
α	Mark Houwink constant of the cellulose monomer
c_{Cu}	Molarity of copper in Cuen solution
c_{En}	Molarity of ethylenediamine in Cuen solution
C_0, C_1 and C_2	Constants for viscometer tubes 0, 1 and 2 respectively
c	Concentration of solution
$\overline{DP}_v$	Average viscometric degree of polymerization
ν	Kinematic viscosity of solution
ν_0	Kinematic viscosity of solvent
K	Mark Houwink characteristic constant of the polymer/solvent system
k	Constant in Martin's formula
m_{D}	Mass of dry paper
m_{T}	Mass of swollen paper in tared vessel
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Mass of added water
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Density of water
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	Volume of added water
ν_{Cu}	Volume of added Cuen
$[\eta]$	Intrinsic viscosity
ν_s	Specific viscosity
t_{1A}, t_{1B}	Efflux time for tests A and B on dissolved specimen 1
t_{2A}, t_{2B}	Efflux time for tests A and B on dissolved specimen 2
t_{0A}, t_{0B}	Efflux time for tests A and B on pure solvent
t_0	Efflux time for diluted Cuen solvent (50 % Cuen and 50 % water)
t_s	Efflux time for Cuen dissolved specimen

¹ Chemical Abstracts Service (CAS) Registry numbers®

4 Principle

The specific viscosity ν_s of a solution of the paper in Cuen is determined. From this result the intrinsic viscosity $[\nu]$ of the solution is deduced, and from this the degree of polymerization is calculated.

NOTE Solutions of cellulose are non-Newtonian fluids. Their viscosity decreases as the flow velocity increases (sometimes known as "structural viscosity"). Although the viscosity of dilute solutions varies only slightly with the gradient of the velocity modulus, the use of conditions outside those specified in this standard may result in unacceptable errors.

Specific viscosity ν_s is defined by

$$\nu_s = \frac{\text{viscosity of paper solution} - \text{viscosity of solvent}}{\text{viscosity of solvent}} \quad (1)$$

Intrinsic viscosity $[\nu]$ is defined by

$$\nu = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\nu_s}{c} \right] \quad (2)$$

where c is the concentration of the solution.

The average viscometric degree of polymerization $\overline{DP}_v$ (the ratio of the mean molecular mass indicated viscometrically to the molecular mass of the monomeric unit) is related to the intrinsic viscosity $[\nu]$ by the equation:

$$[\nu] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha \quad (3)$$

K and α being characteristic Mark Houwink coefficients of the polymer-solvent system (paper/Cuen) and of the monomer respectively.

The intrinsic viscosity $[\nu]$ is calculated from the specific viscosity ν_s and the concentration c by Martin's empirical formula:

$$\nu_s = [\nu] \cdot c \cdot 10^{k[\nu] \cdot c} \quad (4)$$

where k is Martin's constant. For kraft papers $k = 0,14$.

5 Apparatus and reagents

NOTE 1 Apparatus and reagents for the preparation of Cuen are given separately in Annexes A and B.

During the analysis, unless otherwise specified, use only reagents of recognized analytical grade and only distilled /de-ionized water or equivalent quality.

A glass fronted, thermostatically controlled bath, suitable for the immersion of the viscometer tubes, capable of maintaining a temperature of 20 °C to within $\pm 0,1$ K and fitted with appropriate means for illuminating the tubes. It shall be fitted with a means of displaying the temperature to within an accuracy of $\pm 0,05$ K.

NOTE 2 To obtain the required degree of temperature stability, it may be necessary to use a refrigeration unit in addition to the bath heater.

Calibrated capillary type viscometer tubes according to ISO 3105 with a capillary constant of 0,005 or 0,01. Non calibrated tubes can be used as long as the viscosities of the Cuen solvent and solution of paper in Cuen are measured in the same tube.

A timer/stopwatch capable of measuring to within an accuracy of $\pm 0,1$ s.

Suitable blender or grinder to “activate” the paper sample to allow dissolution.

Suitable vials (typically 25 ml to 50 ml) with lids (not paper) that make an effective seal for the preparation of paper/Cuen solution. Alternative glass containers can be used. However, these shall be sealed during dissolution to minimize oxidative degradation of the Cuen.

Cuen (see Annex A).

Distilled or de-ionized water.

Low oxygen content nitrogen supply (minimum 99,9 % nitrogen).

Acetone minimum 99,0 % pure.

Pentane or hexane minimum 99,0 % .

20 % aqueous nitric acid.

Vented drying oven thermostatically controlled to $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ K}$.

Analytical balance capable of weighing 20 g to within $\pm 0,1$ mg.

Soxhlet extractor.

Pipette to deliver $\pm 0,1$ ml.

Mechanical shaker capable of holding the glass vials used to prepare the paper/Cuen solutions or a magnetic stirrer can be used to dissolve the paper/Cuen solution.

6 Specimens

6.1 Preparation of specimens

The paper under evaluation shall only be handled with gloves or forceps. It shall not be touched by hand.

Pressboard with a thickness greater than 1 mm, shall be split into layers of less than 1 mm.

The samples shall be cut into pieces sufficiently small to facilitate the subsequent processes. For very thin paper, the material may be cut into small pieces using scissors.

6.1.1 Impregnated papers

Impregnated papers shall be degreased before weighing and absorbing solution.

Wash a sufficient amount of the paper under evaluation so as to give a degreased mass of approximately 3 g in a Soxhlet using pentane or hexane for a minimum of five washings, or by rinsing in five portions of fresh pentane or hexane in an appropriate glass vessel. Allow the degreased material to dry and leave it exposed to the atmosphere until equilibrium with the atmospheric humidity is reached. Two portions of the paper are separated, one for use in the $\overline{DP}_v$ determination and one for use in the moisture determination.

6.1.2 Non-impregnated papers

Take a sample having an approximate mass of 3 g and continue with the test procedures. Two portions of the paper are separated, one for use in the $\overline{DP}_v$ determination and one for use in the moisture determination.

7 Experimental procedure

7.1 Measurement of water content of paper

Measure the water content according to ISO 287 or IEC 60814.

The water content shall be measured at the same time as the Cuen/paper solution is prepared.

7.2 Determination of viscosity

7.2.1 Number of test specimens

One specimen shall be used in a preliminary experiment to obtain data on which to base a valid test.

One specimen shall be used for each valid test, unless otherwise specified. If $[\eta] \cdot c$ of the preliminary experiment is outside of the range 0,5 to 1,5, two test specimens shall be used.

7.2.2 Concentration of the solution

The concentration of the solution to be used is dependent upon the expected $\overline{DP}_v$ value as given in the following table.

Table 2 – $\overline{DP}_v$ values of specimen

Specimen condition	Expected $\overline{DP}_v$	Approximate resulting concentration g/dl or %
New	1 000 to 2 000	0,05 to 0,15
Good	650 to 1 000	0,08 to 0,25
Average	350 to 650	0,15 to 0,45
Aged	< 350	0,25 to 0,80

NOTE The purpose of this operation is to achieve a fixed value of the product's intrinsic viscosity and concentration which is in the range $0,5 \leq [\eta] \cdot c \leq 1,5$. The higher the product of $[\eta] \cdot c$ the more accurate its precision.

7.2.3 Fibre separation

The cellulose fibres need to be separated in order to facilitate dissolution in Cuen. Two techniques are described as follows.

7.2.3.1 Dry fluffing

Fluff the material in a suitable blender or grinder. Ensure enough sample remains after fluffing as some sample may be lost during the process. The temperature rise during fluffing must not cause any detrimental effect to the specimen.

The fluffed sample is left to acclimatize with the atmospheric humidity before determining the water content.

Weigh the necessary amount of sample to the nearest 0,1 mg according to Table 2 and place it in a suitable vessel for dissolution. Calculate the mass of dry paper as m_D .

Add water and allow the fibres to disperse.

7.2.3.2 Wet mulching

Weigh the necessary amount of sample to the nearest 0,1 mg and place in the blender cup with sufficient distilled/de-ionized water to cover it. Mulch the paper by operating the blender at approximately 18 000 r/min for about 30 s or until the fibres are well separated. After mulching, remove the excess water by either centrifuging or using a Grade 3 sintered glass filter.

Place the swollen paper in a tared vial and weigh it to within $\pm 0,1$ mg (m_T). Calculate the total mass of water (i.e. original mass of water plus the mass of water remaining after mulching) by subtracting the dry paper mass (m_D) and the tare mass from m_T .

Calculate the quantity of water required to make the total water content up to 10,000 g. Selecting this amount to within $\pm 0,5$ mg, use a sufficient amount of this water to rinse any residual paper out of the centrifuge/filter into the vial and then place the remainder of the water into the vial. Alternatively, make up to 10,000 g, then weigh to within $\pm 0,5$ mg and calculate the concentration.

7.2.4 Dissolution of specimen

Before use, the Cuen solution sample shall be inspected, refurbished and verified as follows:

- ensure that the solution contains no precipitate by filtering or decanting;
- using the method described in Annex C, verify that the ratio $\frac{c_{En}}{c_{Cu}} = 2,0 \pm 0,1$
- in the event of non-conformance, reject the solution and prepare a new sample.

Transfer into the same vial the same volume ($\pm 0,1$ ml, using a pipette) of Cuen as the quantity of water already added to the cellulose fibres.

If there is some contact between the solution and the atmospheric air in the vial, flush the vial with nitrogen and shake by hand to ensure good mixing of the components. Flush the vial again with nitrogen and seal it to ensure a low oxygen environment. Preferably the vial should be flushed with nitrogen throughout the whole time of dissolution.

NOTE 1 The solution is placed in a nitrogen environment and sealed in the vial because the alkaline solvent is susceptible to oxidative degradation.

Mechanically shake or stir the specimen until dissolution is complete.

NOTE 2 The time taken is dependent upon the type of paper and the extent of degradation.

- a) For heavily aged papers ($\overline{DP}_v < 350$) a shaking time of 1 h to 2 h is usually adequate.
- b) For most papers ($\overline{DP}_v > 350$) shaking for a period of 16 h (overnight) usually ensures complete dissolution.
- c) Some types of new or nearly new papers do not dissolve easily at room temperature. The dissolution rate may be increased by using a magnetic stirrer to stir the specimen at 4 °C, in a refrigerator overnight. The use of a few glass balls can also aid the dispersion of the cellulose fibres.

When testing heavily degraded papers ($\overline{DP}_v < 150$) they should be tested immediately after dissolution.

7.2.5 Determination of the viscosity

7.2.5.1 Selection and filling of the viscometer tube

Select a viscometer tube and support it in a constant temperature bath at 20 °C ± 0,1 K.

Ensure that the viscometer tube is dry, dust free and flushed thoroughly with nitrogen.

Fill the viscometer according to the manufacturer's instructions. Figure 2 gives an example of a viscometer.

During the filling and the following measurement procedure, visually observe the solution to determine the presence of any undissolved matter. In the event of finding undissolved matter, reject the solution and repeat the experiment.

Wait for 5 min to 10 min before the first measurement of the viscosity, until the solution has reached its temperature equilibrium.

7.2.5.2 Measurement procedure

An Ubbelohde viscometer is used as an example (see Figure 2). For other viscometers, see ISO 3105 as well as the manufacturer's instructions.

Seal the ventilation tube (1) with a finger, a stopper or with plastic film and apply a vacuum to the capillary tube (2) until the lower reservoir (10), the working capillary (6), the timing bulb (5), and the upper reservoir (4) are filled.

Remove the vacuum and seal.

Ensure that the liquid separates at the lower end of the capillary.

Measure and record the time interval (t_{1A} , efflux time) with an accuracy of $\pm 0,5$ s for the upper meniscus to travel between the two timing marks M_1 and M_2 on the timing bulb (5).

Repeat the measurement on the same specimen and record as t_{1B} . Record the percentage difference between the two results.

Inspect the results to assess whether the efflux time is within the allowable range and whether the two results lie within 1 % of each other.

Record the details of the tube constant that was used and the efflux times (C_1 , t_{1A} and t_{1B}).

Clean the viscometer tube in accordance with 7.2.5.3.

By taking note of the results of the first experiment, repeat the procedure using a second specimen selected to give:

- optimum paper mass based on an accurate knowledge of the original water content,
- optimum viscometer tube to give efflux times in the allowable range.

In the event that the two results obtained from the second experiment do not lie within 1 % of each other, clean the viscometer tube and repeat with a new specimen of the same solution.

In the event that no two results lie within 2 % of each other, the two results that lie closest together shall be accepted and recorded along with details of the tube constant used as C_2 , t_{2A} and t_{2B} . The test report shall indicate the poor agreement between results.

7.2.5.3 Viscometer tube cleaning

Viscometer tubes shall be cleaned in the following manner:

- a) dispose of the Cuen/paper sample, as appropriate;
- b) rinse the viscometer tube thoroughly with distilled water;
- c) if possible, soak in 20 % (aqueous) nitric acid for a minimum of 30 min, between two test, or alternatively between two tests wash the viscometer first with water and then with acetone and at the end of the working day soak it in 20 % (aqueous) nitric acid and leave it overnight;
- d) rinse with distilled water;
- e) rinse with acetone to help dry the tube;
- f) finally either blow dry with clean compressed air or dry in a suitable oven.

7.2.5.4 Solvent measurements

In the same manner measure the efflux time for the diluted solvent alone, 50 % Cuen and 50 % of distilled/de-ionized water. Record the details of the tube constant used and the times as (C_0 , t_{0A} and t_{0B}).

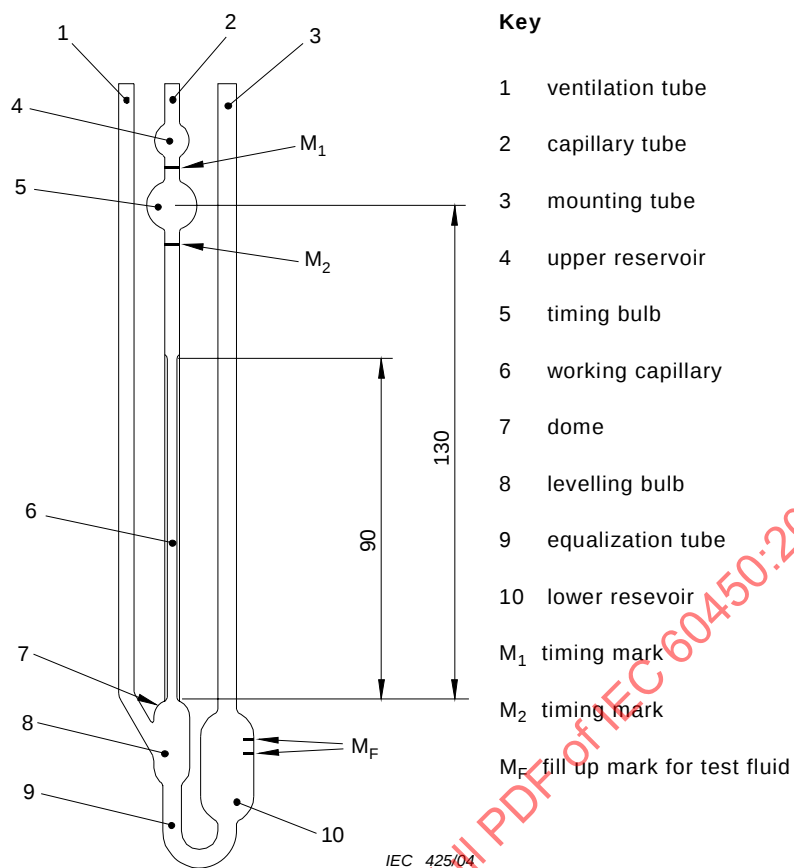


Figure 2 – Ubbelohde viscometer tube

7.2.6 Calculations

Calculate the concentration of the solution:

For dry fluffed materials:

$$c = \frac{m_D}{v_{H_2O} + v_{Cu}} \text{ [g/dl]} \quad (5)$$

For wet mulched materials:

$$c = \frac{m_D}{\frac{m_T - m_D + m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + v_{Cu}} \text{ [g/dl]} \quad (6)$$

Calculate the mean efflux time for the specimen of paper solution from t_{1A} and t_{1B} as t .

Calculate the mean efflux time for the diluted solvent from t_{0A} and t_{0B} as t_0 .

Calculate the kinematic viscosity of the solution ν and of the solvent ν_0 from:

$$\nu = C_1 \cdot t \text{ [mm}^2\text{/s]} \quad \nu_0 = C_0 \cdot t_0 \text{ [mm}^2\text{/s]} \quad (7)$$

where t and t_0 are the mean efflux times and C_0 and C_1 are tube calibration constants.

Calculate the specific viscosity ν_s according to Equation (1) as follows:

$$\nu_s = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad (8)$$

Alternatively, if the same viscometer tube is used to measure the efflux times of the Cuen/paper solution t_s and the Cuen solvent t_0 then the specific viscosity can be calculated as follows:

$$\nu_s = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad (9)$$

Calculate the intrinsic viscosity using Martin's empirical formula:

$$\nu_s = [\nu] \cdot c \cdot 10^{k \cdot [\nu] \cdot c} \quad (10)$$

for kraft papers Martin's constant $k = 0,14$.

NOTE 1 The value of $[\nu] \cdot c$ may be calculated using Newton's approximation method to within 0,0001. Alternatively tables have been reproduced in Annex D giving the product $[\nu] \cdot c$ as a function of ν_s . This allows calculation of $[\nu]$ from the measured values of ν_s and the concentration.

The $\overline{DP_v}$ is related to the intrinsic viscosity $[\nu]$ by:

$$[\nu] = K \cdot \overline{DP_v}^\alpha \quad (11)$$

where K and α are the Mark Houwink constants: $\alpha = 1$ and $K = 0,0075$.

Calculate the individual values and the mean value of $\overline{DP_v}$.

Calculate the difference between the maximum and the minimum of the individual values as a percentage of the mean $\overline{DP_v}$.

NOTE 2 When estimating the decomposition stage of aged papers, care should always be taken to use, as a reference, the $\overline{DP_v}$ value of a new paper of the very same origin; $\overline{DP_v}$ of new papers being a function of their specific gravity and of their manufacturing process.

8 Test report

The test report shall include the following information:

- a) Information regarding test sample
 - 1) Origin: whether new or aged (taken from service) with a statement, if required, of the exact location from which the sample was removed.
 - 2) Condition: impregnated or not impregnated, nature of impregnation.
- b) Water content of the paper as determined in the course of the tests by the method described in 7.1 (indicate when this determination could not be made due to lack of a sufficiently large sample).
- c) Characteristics of the Cuen solution: origin, ratio $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$.
- d) Mass of test specimen.
- e) Mean efflux times of the solvent and solution through the viscometer tube.
- f) Individual values of $\overline{DP}_v$ in the two tests and the mean value $\overline{DP}_v$.
- g) Difference between these two values as a percentage of the mean $\overline{DP}_v$.
- h) Temperature at which the viscosity was measured.
- i) Whether or not the requirements of 7.2.5.2 have been met.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

Annex A (normative)

Cuen solution

Cuen solution:

- may be purchased commercially as an aqueous solution with a molarity of 1,0 mol/l. At this strength, it may be kept for six months in the refrigerator as long as it is stored under nitrogen; or alternatively
- it may be made in the laboratory at its working strength of 1,0 mol/l by the method given in Annex B.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

Annex B (normative)

Preparation of Cuen solution

B.1 Reagents

- 1) Crystallized copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); reagent grade
- 2) Ammonia, density $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,925 \text{ g/cm}^3$ (NH_3)
- 3) 8 % sodium hydroxide solution (NaOH)
- 4) Barium chloride solution: dissolve 7 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, per one litre of distilled water
- 5) Acetone (CH_3COCH_3)
- 6) Anhydrous sodium sulphate (Na_2SO_4)
- 7) 1 mol/l hydrochloric acid (HCl)
- 8) 10 % potassium iodide solution (KI)
- 9) Standard 0,05 mol/l solution of sodium thiosulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- 10) Starch indicator: 0,2 % solution
- 11) Commercial ethylenediamine solution (about 70 %) ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)
- 12) 0,5 mol/l sulphuric acid (H_2SO_4)
- 13) Methyl-orange indicator

B.2 Preparation of copper hydroxide

Dissolve 200 g of crystallized copper sulphate (1) in 1 l of boiling distilled water. Allow to cool to a temperature of 40°C to 50°C . Add ammonia (2) slowly until a blue-violet colour appears which indicates the moment at which the precipitate dissolves in the surplus of reagent (about 100 ml of ammonia will be required). Wash the greenish precipitate of basic copper sulphate, with cold distilled water, by decantation, until the washings are colourless.

Add 640 ml of the sodium hydroxide solution (3), drop by drop, to the moist precipitate of basic copper sulphate. Stir carefully. The temperature shall not exceed 20°C .

NOTE 1 The temperature should preferably be kept below 10°C .

Allow to stand for 10 min. Wash the copper hydroxide precipitate with distilled water. Stop washing when some drops of barium chloride solution (4) no longer produce a precipitate of BaSO_4 in the washings. Shake the moist hydroxide with 1 000 ml acetone (5), which has been dehydrated by passing it through dry sodium sulphate (6). Filter through a Buchner funnel, wash again on the filter with 100 ml acetone (5). Dry either in the air or in a vacuum, at room temperature.

Store the copper hydroxide away from light, in a brown glass bottle with ground stopper.

NOTE 2 Blue copper hydroxide prepared this way is free from black copper oxide and agrees with the theoretical formula $\text{Cu}(\text{OH})_2$. It should dissolve in hydrochloric acid, concentrated ammonia and ethylene diamine without leaving any insoluble residue and should be free from both sulphate and sodium ions.

B.3 Determination of the copper content

In a 200 ml volumetric flask, dissolve 2 g of copper hydroxide in 50 ml of 1 mol/l hydrochloric acid (7). Fill up to the mark with the same acid. Pipette out 25 ml from this solution, transfer into a titration flask and add 25 ml of the 10 % potassium iodide solution (8).

Titrate with sodium thiosulphate (9), using the starch solution (10) as the indicator (1 ml to 2 ml of the starch solution shall be added when the titration is nearing the end).

The copper content, expressed in grams per 100 g of hydroxide, is

$$(0,02) \cdot (63,5) \cdot n \quad (\text{B.1})$$

where n is the number of millilitres of the 0,05 mol/l sodium thiosulphate solution used for the titration.

B.4 Preparation of the ethylene diamine solution

Ethylene diamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ is sold commercially as a 70 % solution (11). However, it is necessary to ensure the stability of the Cuen solution which will be used to dissolve the paper by starting from a purer reagent.

Purify by distillation at a pressure just below atmospheric, if possible, otherwise at atmospheric pressure.

If, during storage, the solution turns yellow, redistill before use.

B.5 Determination of the ethylene diamine content

Take 25,0 ml $\pm$ 0,1 ml of ethylene diamine, transfer to a 250 ml volumetric flask and fill up to the mark with distilled water. Pipette out 20,0 ml $\pm$ 0,1 ml from this solution and titrate it with 0,5 mol/l sulphuric acid solution (B.1), using methyl-orange as the indicator (B.2). The ethylene diamine content in g/100 ml of the original solution is

$$(1,5) \cdot n \quad (\text{B.2})$$

where n is the number of millilitres of 0,5 mol/l H_2SO_4 (B.2) used.

Store the ethylene diamine solution away from light in a brown glass bottle with a ground stopper.

B.6 Preparation of the Cuen solution

Tests are carried out with 1 mol/l Cuen (217,50 g Cuen/l). Weigh an amount of copper hydroxide precipitate corresponding to $(63,5 \pm 0,5)$ g copper. Transfer to a 1 l volumetric flask and moisten with about 50 ml distilled water.

Using a burette, introduce into the flask a volume of ethylene diamine solution containing $120,0 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ of anhydrous ethylene diamine whilst maintaining the temperature below 10°C . Allow the solution to stand for 1 h at room temperature, shaking it from time to time. Fill up to the mark with distilled water and shake again. Allow to settle for approximately 24 h, and filter through a fine (grade 4) sintered glass filter.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

Annex C (normative)

Procedure for the verification of the ratio $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$ of the Cuen solution

C.1 Reagents

- a) 10 % potassium iodide solution (KI)
- b) Standard 0,1 mol/l solution of sodium thiosulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- c) 0,5 mol/l sulphuric acid (H_2SO_4)
- d) 2 mol/l sulphuric acid (H_2SO_4)
- e) Methyl-orange indicator

C.2 Copper content

Dilute 25 ml of the 1 mol/l Cuen solution to 250 ml, with distilled water, in a 250 ml volumetric flask. Pipette out 25 ml and transfer to a titration flask. Add 50 ml of the 10 % potassium iodide solution (a). Acidify with 100 ml of 2 mol/l sulphuric acid (d). Titrate with the sodium thiosulphate solution (b) until solution turns cloudy. The copper molarity of the solution is

$$p = (0,04) \cdot n \quad (\text{C.1})$$

where n is the number of millilitres of sodium thiosulphate solution used.

C.3 Ethylene diamine content

Take 20 ml of the diluted solution and titrate them with 0,5 mol/l sulphuric acid (c) until the methyl orange (e) used as the indicator shows a faint pink colouration.

Part of the acid used reacts with copper hydroxide.

The ethylene diamine molarity of the solution is given by

$$(0,25) \cdot (q - 4p) \quad (\text{C.2})$$

where q is the number of millilitres of 0,5 mol/l H_2SO_4 (c) used and p is the copper hydroxide molarity as determined previously.

When the symbols c_{Cu} and c_{En} are used for the copper and ethylene diamine molarities, then the ratio becomes

$$\frac{c_{En}}{c_{Cu}} = 2,0 \pm 0,1 \quad (\text{C.3})$$

[illegible]

Bibliography

ASTM D 1795: *Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose*

ASTM D 4243: *Standard Test Method for Measurement of Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Electrical Papers and Boards*

BS 6306-1: *Methods for determination of limiting viscosity number of cellulose in dilute solutions – cupri-ethylene-diamine (CED) method*

C 16:62: *Preparation of cupri-ethylene-diamine (CED) solution. SCAN-test (Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee)*

DIN 51562-1: *Determination of kinematic viscosity using Ubbelohde viscometer – Part 1: Apparatus and measurement procedures*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	25
INTRODUCTION	27
1 Domaine d'application	28
2 Références normatives	28
3 Termes, définitions et symboles	28
3.1 Termes et définitions	28
3.2 Symboles	29
4 Principe	30
5 Appareil et réactifs	30
6 Eprouvettes	31
6.1 Préparation des éprouvettes	31
7 Procédure expérimentale	32
7.1 Mesure de la teneur en eau du papier	32
7.2 Détermination de la viscosité	32
8 Rapport d'essai	38
Annexe A (normative) Solution d'hydroxyde de Cuen	39
Annexe B (normative) Préparation de la solution d'hydroxyde de Cuen	40
Annexe C (normative) Procédure de vérification du rapport $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$ de la solution d'hydroxyde de Cuen	43
Annexe D (informative) Valeurs numériques du produit $[\eta] \cdot c$ en fonction de v_s , calculées d'après la formule de Martin	44
Bibliographie	45
Tableau 1 – Symboles	29
Tableau 2 – Valeurs $\overline{DP_v}$ de l'éprouvette	32
Tableau D.1 – $[\eta] \cdot c$ en fonction de v_s ($k = 0,14$)	44
Figure 1 – Structure chimique d'une molécule de cellulose	28
Figure 2 – Tube de viscosimètre de Ubbelohde	36

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**MESURE DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION MOYEN VISCOSIMÉTRIQUE
DES MATÉRIAUX ISOLANTS CELLULOSIQUES NEUFS ET VIEILLIS
À USAGE ÉLECTRIQUE**

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI n'a prévu aucune procédure de marquage valant indication d'approbation et n'engage pas sa responsabilité pour les équipements déclarés conformes à une de ses Publications.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 60450 a été établie par le sous-comité 15E: Méthodes d'essai, du comité d'études 15 de la CEI: Matériaux isolants.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition, publiée en 1974, et constitue une révision technique. L'expérience a mis en évidence le besoin d'améliorer la description de la méthode expérimentale. La procédure ainsi revue permet de surmonter les limitations de la première édition.

Cette version consolidée de la CEI 60450 comprend la deuxième édition (2004) [documents 15E/229/FDIS et 15E/235/RVD] et son amendement 1 (2007) [documents 112/49/CDV et 112/66/RVC].

Le contenu technique de cette version consolidée est donc identique à celui de l'édition de base et à son (ses) amendement(s); cette version a été préparée par commodité pour l'utilisateur.

Elle porte le numéro d'édition 2.1.

Une ligne verticale dans la marge indique où la publication de base a été modifiée par l'amendement 1.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Le comité a décidé que le contenu de la publication de base et de ses amendements ne sera pas modifié avant la date de maintenance indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

INTRODUCTION

L'expérience a mis en évidence le besoin d'améliorer la description de la méthode expérimentale destinée à obtenir la détermination reproductible du degré de polymérisation moyen viscosimétrique des matériaux isolants cellulosiques neufs et vieillis à usage électrique.

Les erreurs principales prennent naissance lors de la dégradation par oxydation qui se produit pendant le traitement et l'écoulement. Les autres facteurs importants concernent la nécessité de s'assurer que tout le matériau a été dissous et utilisé ainsi que les effets de la vitesse de l'écoulement.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60450:2004+AMD1:2007 CSV

MESURE DU DEGRÉ DE POLYMERISATION MOYEN VISCOSIMÉTRIQUE DES MATÉRIAUX ISOLANTS CELLULOSIQUES NEUFS ET VIEILLIS À USAGE ÉLECTRIQUE

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale a pour objet de décrire une méthode normalisée pour déterminer le degré de polymérisation moyen viscosimétrique ($\overline{DP}_v$) des matériaux isolants cellulosiques neufs et vieillis, à usage électrique. Elle peut s'appliquer à tous les matériaux isolants cellulosiques comme ceux utilisés dans la fabrication des transformateurs, des câbles et des condensateurs. Les méthodes décrites peuvent également être utilisées pour déterminer la viscosité intrinsèque des solutions de papiers kraft modifiés chimiquement, pourvu que ceux-ci se dissolvent totalement dans le solvant choisi.

Il convient de prendre des précautions si la méthode s'applique à des papiers kraft chargés.

NOTE Dans un échantillon de matériau, toutes les molécules de cellulose n'ont pas le même degré de polymérisation de sorte que la valeur moyenne mesurée par les méthodes viscosimétriques n'est pas nécessairement la même que celle obtenue, par exemple, par les méthodes par osmose ou par ultra-centrifugation.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 60814, *Isolants liquides – Cartons et papiers imprégnés d'huile – Détermination de la teneur en eau par titrage coulométrique de Karl Fischer automatique*

ISO 287, *Papier et carton – Détermination de l'humidité – Méthode par séchage à étuve*

ISO 3105, *Viscosimètres à capillaires en verre pour viscosité cinématique – Spécifications et instructions*

3 Termes, définitions et symboles

Pour les besoins du présent document, les termes, définitions et symboles suivants s'appliquent.

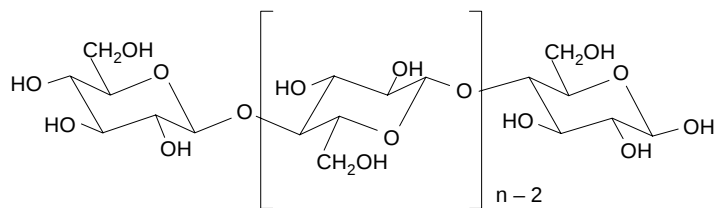
3.1 Termes et définitions

3.1.1

degré de polymérisation d'une molécule de cellulose élémentaire

nombre de monomères d'anhydride de glucose β , $C_6H_{10}O_5$, dans une molécule de cellulose

NOTE La Figure 1 décrit la structure chimique de la cellulose.



IEC 424/04

Figure 1 – Structure chimique d'une molécule de cellulose

3.1.2**Cuen**

solution aqueuse d'hydroxyde cupri-éthylène-diamine $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ [CAS 14552-35-3]¹ à 1 mol/l

NOTE Dans certains pays l'abréviation CED est utilisée pour l'expression d'hydroxyde cupri-éthylène-diamine 3.3.

3.1.3**papier**

matériau isolant cellulosique à usage électrique tel que le papier, le papier comprimé, le carton comprimé et les matériaux composés de ceux-ci

NOTE Dans le présent document, un tel matériau est nommé « papier ».

3.2 Symboles

Le Tableau 1 liste les symboles utilisés dans la présente norme.

Tableau 1 – Symboles

Symbole	Définition
α	Constante de Mark Houwink du monomère de cellulose
c_{Cu}	Molarité du cuivre dans une solution de Cuen
c_{En}	Molarité de l'éthylène-diamine dans une solution de Cuen
C_0, C_1 et C_2	Constantes pour tubes de viscosimètres 0, 1 et 2, respectivement
c	Concentration de la solution
$\overline{DP}_v$	Degré de polymérisation moyen viscosimétrique
ν	Viscosité cinématique de la solution
ν_0	Viscosité cinématique du solvant
K	Constante caractéristique de Mark Houwink du système polymère/solvant
k	Constante dans la formule de Martin
m_D	Masse du papier sec
m_T	Masse du papier imbibé dans le récipient taré
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Masse d'eau ajoutée
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Densité de l'eau
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Volume d'eau ajoutée
v_{Cu}	Volume de Cuen ajouté
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
ν_s	Viscosité spécifique
t_{1A}, t_{1B}	Durée de l'écoulement pour les essais A et B effectués sur l'échantillon n° 1
t_{2A}, t_{2B}	Durée de l'écoulement pour les essais A et B effectués sur l'échantillon n° 2
t_{0A}, t_{0B}	Durée de l'écoulement pour les essais A et B effectués sur le solvant pur
t_0	Durée de l'écoulement pour solvant Cuen dilué (50 % Cuen et 50 % eau)
t_S	Durée de l'écoulement pour échantillon de Cuen dilué

¹ Chemical Abstracts Service (CAS) registry numbers ®.

4 Principe

On détermine la viscosité spécifique ν_s d'une solution de papier Cuen. A partir de ce résultat, on en déduit la viscosité intrinsèque $[\nu]$ de la solution, et on calcule le degré de polymérisation.

NOTE Les solutions de cellulose sont des fluides non newtoniens. Leur viscosité décroît alors que la vitesse du flux croît (parfois elle est connue sous le nom de « viscosité structurelle »). Même si la viscosité des solutions diluées varie très peu avec le gradient du module de la vitesse, l'utilisation de conditions autres que celles spécifiées dans cette norme peut conduire à des erreurs inacceptables.

La viscosité spécifique ν_s est définie par

$$\nu_s = \frac{\text{viscosité de la solution de papier} - \text{viscosité du solvant}}{\text{viscosité du solvant}} \quad (1)$$

La viscosité intrinsèque $[\nu]$ est définie par

$$\nu = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\nu_s}{c} \right] \quad (2)$$

où c est la concentration de la solution.

Le degré de polymérisation moyen viscosimétrique $\overline{DP}_v$ (rapport entre la masse moléculaire moyenne indiquée viscosimétriquement et la masse moléculaire de l'unité monomérique) est lié à la viscosité intrinsèque $[\nu]$ par l'équation

$$[\nu] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha \quad (3)$$

K et α étant respectivement les coefficients caractéristiques de Mark Houwink du système polymère-solvant (papier/hydroxyde de Cuen) et du monomère.

La viscosité intrinsèque $[\nu]$ est calculée à partir de la viscosité spécifique ν_s et de la concentration c par la formule empirique de Martin:

$$\nu_s = [\nu] \cdot c \cdot 10^{k[\nu]c} \quad (4)$$

où k est la constante de Martin. Pour les papiers kraft $k = 0,14$.

5 Appareil et réactifs

NOTE 1 L'appareil et les réactifs destinés à la préparation de l'hydroxyde de Cuen sont indiqués séparément aux Annexes A et B.

Au cours de l'analyse, sauf spécification contraire, utiliser uniquement des réactifs de degré connu et uniquement de l'eau distillée/déionisée ou de qualité équivalente.

Un bain contrôlé par thermostat dont la paroi frontale est en verre, adapté pour l'immersion de tubes de viscosimètre, pouvant maintenir une température à 20 °C à $\pm 0,1$ K près, et muni d'un système permettant d'éclairer les tubes. Celui-ci doit être doté d'un moyen prévu pour afficher la température avec une précision de $\pm 0,05$ K.

NOTE 2 Pour obtenir le niveau de stabilité requis en température, il peut être nécessaire d'utiliser un système de réfrigération en addition au moyen de réchauffement du bain.

Viscosimètre à tube capillaire calibré suivant l'ISO 3105, avec une constante capillaire de 0,005 ou 0,01. Des tubes non calibrés peuvent être utilisés si la viscosité du solvant Cuen et celle de la solution de papier dans le solvant Cuen sont mesurées dans le même tube.

Un chronomètre pouvant faire des mesures avec une précision de $\pm 0,1$ s.

Un mélangeur ou broyeur permettant à l'éprouvette papier de se dissoudre plus facilement.

Des fioles adaptées (généralement 25 ml à 50 ml) avec couvercles (à l'exclusion de papier) réalisant une véritable étanchéité, pour la préparation de la solution papier-hydroxyde de Cuen. D'autres récipients en verre peuvent être utilisés. Cependant, ceux-ci doivent être fermés de façon étanche pendant la dissolution pour minimiser la dégradation par oxydation de la solution Cuen.

Cuen (voir Annexe A).

De l'eau distillée ou déionisée.

Une alimentation en azote à faible teneur en oxygène (99,9 % d'azote au minimum).

De l'acétone pur à 99,0 % au minimum.

Du pentane ou de l'hexane 99,0 % au minimum.

De l'acide nitrique aqueux à 20 %.

Une étuve de séchage ventilée capable de maintenir une température de $105\text{ °C} \pm 2\text{ K}$.

Une balance capable de mesurer 20 g à $\pm 0,1$ mg près.

Un Soxhlet.

Une pipette de précision $\pm 0,1$ ml.

Un agitateur mécanique capable de tenir les fioles en verre utilisées pour préparer la solution papier/Cuen, ou un agitateur magnétique peuvent être utilisés pour dissoudre la solution papier/Cuen.

6 Epreuves

6.1 Préparation des éprouvettes

Le papier à l'étude doit uniquement être manipulé avec des gants ou avec des pinces. Il ne doit pas être touché à la main.

Le carton précomprimé d'une épaisseur supérieure à 1 mm doit être clivé en couches d'épaisseur inférieure à 1 mm.

Les éprouvettes doivent être coupées en morceaux suffisamment petits pour faciliter les opérations ultérieures. Pour des papiers très fins, les matériaux peuvent être coupés en petits morceaux à l'aide de ciseaux.

6.1.1 Papiers imprégnés

Les papiers imprégnés doivent être dégraissés avant d'être pesés et mis en solution.

Laver suffisamment de papier pour l'étude afin de disposer d'une masse de papier dégraissé de 3 g environ, dans un Soxhlet, par utilisation de pentane ou d'hexane pendant au moins cinq lavages, ou en rinçant dans cinq portions de pentane ou d'hexane neuf dans un récipient adapté en verre. Laisser sécher le matériau dégraissé en l'exposant à l'air libre jusqu'à atteindre l'équilibre avec l'humidité atmosphérique. Deux morceaux de papier sont prélevés, l'un pour une détermination du $\overline{DP}_v$ et l'autre pour une détermination de la teneur en eau.

6.1.2 Papiers non imprégnés

Prélever un échantillon ayant approximativement une masse de 3 g, et effectuer les procédures d'essai. Deux morceaux de papier sont prélevés, l'un pour une utilisation dans l'essai de détermination du $\overline{DP}_v$ et l'autre pour une détermination de la teneur en eau.

7 Procédure expérimentale

7.1 Mesure de la teneur en eau du papier

Mesurer la teneur en eau du papier conformément à l'ISO 287 ou à la CEI 60814.

La teneur en eau doit être mesurée pendant la préparation de la solution Cuen/papier.

7.2 Détermination de la viscosité

7.2.1 Nombre d'éprouvettes

Une éprouvette doit être utilisée pour un essai préliminaire afin de disposer de données sur lesquelles fonder un essai valable.

Sauf spécification contraire, une éprouvette doit être utilisée pour chaque essai valable. Si la valeur $[\eta] \cdot c$ de l'essai préliminaire est en dehors de la plage 0,5 à 1,5, deux éprouvettes doivent être utilisées.

7.2.2 Concentration de la solution

La concentration de la solution à utiliser est fonction de la valeur du $\overline{DP}_v$ attendue, comme cela est indiqué dans le tableau suivant.

Tableau 2 – Valeurs $\overline{DP}_v$ de l'éprouvette

Conditionnement de l'éprouvette	Valeur du $\overline{DP}_v$ attendue	Concentration résultante approximative g/dl ou %
Nouvelle	1 000 à 2 000	0,05 à 0,15
Bonne	650 à 1 000	0,08 à 0,25
Moyenne	350 à 650	0,15 à 0,45
Vieillie	< 350	0,25 à 0,80

NOTE Le but de cette opération est d'obtenir une valeur déterminée pour la viscosité intrinsèque du produit par concentration de la solution, située dans la plage $0,5 \leq [\eta] \cdot c \leq 1,5$. Plus la valeur du produit $[\eta] \cdot c$ est élevée, plus grande est la précision.

7.2.3 Séparation des fibres

Les fibres de cellulose doivent être séparées pour faciliter la dissolution dans la solution Cuen. Deux méthodes sont décrites ci-après.

7.2.3.1 Peluchage à sec

Pelucher le matériau dans un mélangeur ou broyeur adapté. S'assurer qu'il reste assez de matériau après le peluchage car il peut s'en perdre pendant l'opération. L'élévation de température pendant le peluchage ne doit pas endommager l'éprouvette.

On laisse l'éprouvette ainsi peluchée se mettre en équilibre d'humidité avec l'atmosphère avant de déterminer sa teneur en eau.

Peser la quantité nécessaire d'éprouvette à 0,1 mg près comme indiqué au Tableau 2 et la mettre dans un récipient adapté à la dissolution. La masse du papier sec sera notée m_D .

Ajouter de l'eau pour permettre la dispersion des fibres.

7.2.3.2 Défibrage humide

Peser la quantité nécessaire d'éprouvette à 0,1 mg près et la mettre dans le récipient du mélangeur avec une quantité d'eau distillée ou déionisée suffisante pour la recouvrir. Défibrer le papier en faisant fonctionner le mélangeur à une vitesse de 18 000 t/min pendant environ 30 s ou jusqu'à ce que les fibres soient bien séparées. Après défibrage, retirer l'excès d'eau par effet centrifuge ou en utilisant un filtre en verre de classe 3.

Mettre le papier imbibé dans une fiole tarée et la peser à $\pm 0,1$ mg (m_T). Calculer la masse totale d'eau (c'est-à-dire la masse d'eau d'origine complétée de la masse d'eau restant après défibrage), en soustrayant la masse de papier sec (m_D) et la masse de la tare à m_T .

Calculer la quantité d'eau nécessaire pour compléter à 10,000 g la masse totale de l'eau. Après avoir prélevé cette quantité d'eau à $\pm 0,5$ mg près, en utiliser une partie pour rincer tous les restes de papier et l'extraire de la centrifugeuse/du filtre pour la mettre dans la fiole, puis mettre le reste de l'eau dans la fiole. Sinon compléter à 10,000 g, puis peser à $\pm 0,5$ mg près et calculer la concentration.

7.2.4 Dissolution de l'éprouvette

Avant d'être utilisée, la solution d'hydroxyde de Cuen doit être contrôlée, remise à neuf et vérifiée comme suit:

- s'assurer que la solution ne contient pas de précipité, par filtrage ou décantation;
- en utilisant la méthode décrite à l'Annexe C, vérifier le rapport $\frac{c_{En}}{c_{Cu}} = 2,0 \pm 0,1$;
- en cas de non-conformité, rejeter la solution et préparer un nouvel échantillon.

Transférer, dans la même fiole, le même volume ($\pm 0,1$ ml en utilisant une pipette) de Cuen que celui de l'eau qui a déjà été ajoutée aux fibres de cellulose.

En cas de contact entre la solution et l'air atmosphérique dans la fiole, faire circuler de l'azote dans la fiole et agiter manuellement pour s'assurer du bon mélange des composants. Faire circuler à nouveau de l'azote dans la fiole et fermer la fiole hermétiquement pour garantir un environnement à faible teneur en oxygène. De préférence, il est recommandé de faire circuler de l'azote dans la fiole pendant tout le temps que dure la dissolution.

NOTE 1 La solution est placée dans un environnement d'azote, puis hermétiquement fermée dans la fiole car le solvant alcalin est susceptible de subir une dégradation par oxydation.

Secouer mécaniquement l'échantillon jusqu'à dissolution complète.

NOTE 2 Le temps nécessaire est fonction du type de papier et du niveau de dégradation.

- a) Pour les papiers fortement vieillis ($\overline{DP_v} < 350$), une durée d'agitation de 1 h à 2 h est généralement suffisante.
- b) Pour la plupart des papiers ($\overline{DP_v} > 350$), une durée d'agitation de 16 h (jusqu'au lendemain) garantit généralement une totale dissolution.
- c) Cependant, certains types de papiers neufs ou presque neufs ne se dissolvent pas facilement à la température ambiante. La vitesse de dissolution peut être augmentée en utilisant un mélangeur magnétique pour mélanger l'échantillon à une température de 4 °C dans un réfrigérateur jusqu'au lendemain. L'utilisation de quelques billes de verre peut également aider à la dispersion des fibres de cellulose.

Quand on fait l'essai sur des papiers fortement dégradés ($\overline{DP_v} < 150$), il convient que la mesure de viscosité soit effectuée immédiatement après dissolution.

7.2.5 Détermination de la viscosité

7.2.5.1 Choix et remplissage du tube du viscosimètre

Choisir le tube du viscosimètre et le maintenir dans un bain à température constante égale à $20 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ K}$.

S'assurer que le tube du viscosimètre est sec, exempt de poussière et soigneusement soufflé à l'azote.

Remplir le viscosimètre en suivant les instructions du fabricant. La Figure 2 montre, à titre d'information, un exemple de viscosimètre.

Pendant le remplissage et la procédure de mesure qui suit, observer visuellement la solution pour déterminer la présence de matière non dissoute. Dans le cas où il existe des matières non dissoutes, rejeter la solution et répéter l'expérience.

Attendre de 5 min à 10 min avant la première mesure de viscosité jusqu'à ce que la solution ait atteint sa température d'équilibre.

7.2.5.2 Procédé de mesure

Un viscosimètre Ubbelohde est utilisé à titre d'exemple (voir Figure 2). Pour d'autres viscosimètres, se référer à l'ISO 3105 et aux instructions du fabricant.

Boucher le tube de dégazage (1) avec le doigt, un bouchon ou un film plastique et appliquer le vide au tube capillaire (2) jusqu'au remplissage du réservoir inférieur (10), du capillaire actif (6), du bulbe de chronométrage (5), et du réservoir supérieur (4).

Casser le vide et obturer de façon hermétique.

S'assurer que le liquide se sépare à la partie inférieure du capillaire.

Mesurer et noter l'intervalle de temps (t_{1A} , durée de l'écoulement) avec une précision de $\pm 0,5$ s mis pour que le ménisque supérieur se déplace entre les deux repères de chronométrage M_1 et M_2 sur le bulbe de chronométrage (5).

Répéter la mesure sur la même éprouvette et noter la valeur t_{1B} . Noter la différence en pourcentage entre les deux résultats.

Vérifier les résultats pour établir si la durée de l'écoulement est comprise dans la gamme autorisée et si les deux résultats se situent à 1 % l'un de l'autre.

Noter les informations concernant la constante du tube utilisé et les durées d'écoulement (C_1 , t_{1A} et t_{1B}).

Nettoyer le tube du viscosimètre conformément à 7.2.5.3.

En prenant note des résultats du premier essai, répéter la procédure en utilisant une seconde éprouvette choisie pour obtenir:

- une masse optimale de papier fondée sur une connaissance précise de la teneur en eau à l'origine,
- un tube de viscosimètre optimal pour avoir des durées d'écoulement situées dans la gamme autorisée.

Dans le cas où les deux résultats du deuxième essai ne se trouvent pas à 1 % l'un de l'autre, nettoyer le viscosimètre et répéter avec une nouvelle éprouvette et la même solution.

Dans le cas où deux résultats quelconques ne sont pas à 2 % l'un de l'autre, les deux résultats qui sont les plus proches doivent être acceptés et notés avec les informations concernant la constante du tube utilisé, par exemple C_2 , t_{2A} et t_{2B} . Le rapport d'essai doit indiquer le peu d'accord entre les deux résultats.

7.2.5.3 Nettoyage du tube du viscosimètre

Les tubes du viscosimètre doivent être nettoyés de la manière suivante:

- a) jeter l'échantillon d'hydroxyde de Cuen/ papier, de manière appropriée;
- b) rincer à fond le tube du viscosimètre avec de l'eau distillée;
- c) si possible, laisser tremper dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 20 % pendant au minimum 30 min entre deux essais, ou bien, laver le viscosimètre entre deux essais d'abord à l'eau puis à l'acétone et à la fin de la journée, le laisser tremper dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 20 % jusqu'au lendemain;
- d) rincer à l'eau distillée;
- e) rincer avec de l'acétone pour aider au séchage du tube;
- f) finalement soit sécher en soufflant avec de l'air comprimé propre, soit sécher dans une étuve adaptée.

7.2.5.4 Mesures sur le solvant

Mesurer, de la même manière, la durée d'écoulement pour le solvant dilué seul, 50 % d'hydroxyde de Cuen et 50 % d'eau distillée/déionisée. Noter les informations concernant les constantes du tube utilisé et les durées (C_0 , t_{0A} et t_{0B}).

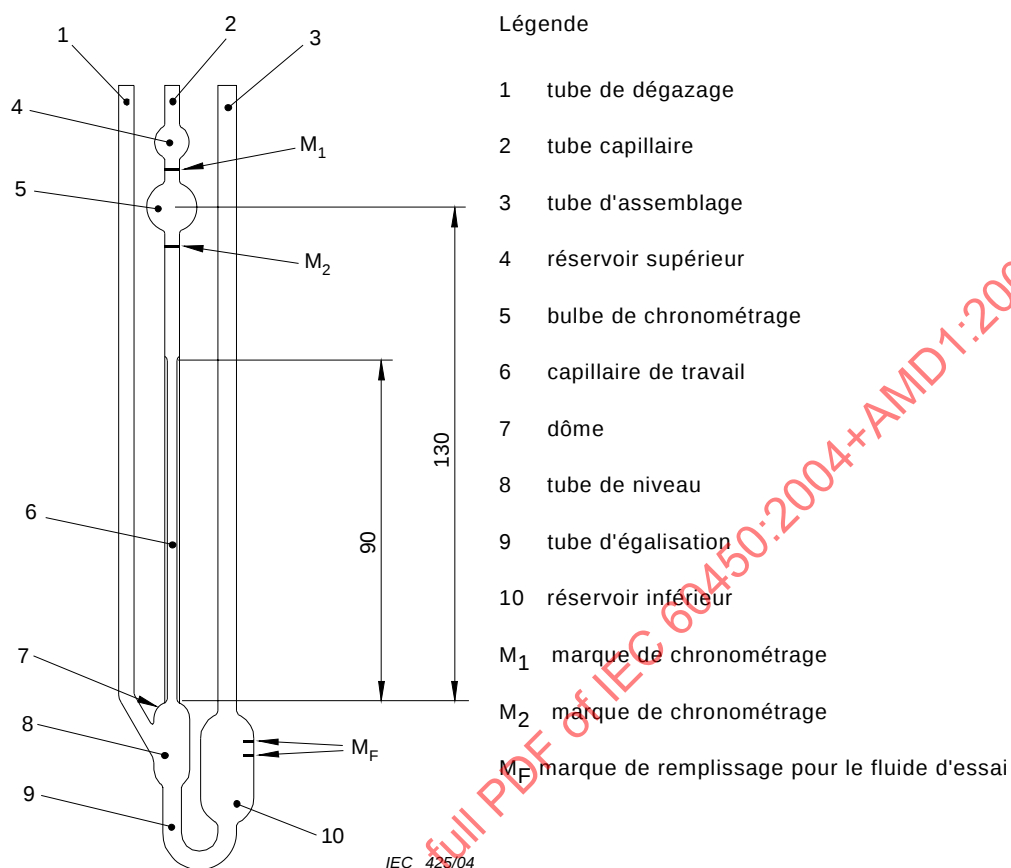


Figure 2 – Tube de viscosimètre de Ubbelohde

7.2.6 Calculs

Calculer la concentration de la solution:

Pour des matériaux peluchés à sec:

$$c = \frac{m_D}{v_{H_2O} + v_{Cu}} \text{ [g/dl]} \quad (5)$$

Pour des matériaux préparés par défibrage humide:

$$c = \frac{m_D}{\frac{m_T - m_D + m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + v_{Cu}} \text{ [g/dl]} \quad (6)$$

Calculer la durée moyenne d'écoulement pour l'échantillon de solution de papier t entre t_{1A} et t_{1B} .

Calculer la durée moyenne t_0 d'écoulement pour le solvant dilué à partir de t_{0A} et t_{0B} .

Calculer la viscosité cinématique de la solution ν et du solvant ν_0 à l'aide de la formule

$$\nu = C_1 \cdot t \text{ [mm}^2/\text{s]} \quad \nu_0 = C_0 \cdot t_0 \text{ [mm}^2/\text{s]} \quad (7)$$

où t et t_0 sont les durées moyennes d'écoulement, et C_0 et C_1 les constantes d'étalonnage du tube.

Calculer la viscosité spécifique ν_s conformément à l'Equation (1) comme suit:

$$\nu_s = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad (8)$$

En variante, si le même tube de viscosimètre est utilisé pour mesurer le temps d'écoulement t_s de la solution Cuen/papier et t_0 du solvant Cuen, la viscosité spécifique peut être calculée comme suit:

$$\nu_s = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad (9)$$

Calculer la viscosité intrinsèque en utilisant la formule empirique de Martin:

$$\nu_s = [\eta] \cdot c \cdot 10^{k \cdot [\eta] \cdot c} \quad (10)$$

Pour les papiers kraft, la constante de Martin est $k = 0,14$.

NOTE 1 La valeur de $[\eta] \cdot c$ peut être calculée en utilisant la méthode d'approximation de Newton à 0,0001 près. D'autres tableaux ont été reproduits à l'Annexe D donnant le produit de $[\eta] \cdot c$ en fonction de ν_s et de la concentration. Cela permet le calcul de $[\eta]$ à partir des valeurs de ν_s et de la concentration.

La valeur de $\overline{DP_v}$ est liée à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par

$$[\eta] = K \cdot \overline{DP_v}^\alpha \quad (11)$$

où K et α sont les constantes de Mark Houwink: $\alpha = 1$ et $K = 0,0075$.

Calculer chaque valeur et la valeur de la moyenne de $\overline{DP_v}$.

Calculer la différence entre la maximale et la minimale de ces valeurs en pourcentage de la moyenne $\overline{DP_v}$.

NOTE 2 Lors de l'estimation de l'état de décomposition des papiers vieilliss, il convient de toujours faire attention à utiliser comme référence la valeur de $\overline{DP_v}$ d'un papier neuf de la stricte même origine; la valeur de $\overline{DP_v}$ des papiers neufs étant fonction de leur masse spécifique et de leur procédé de fabrication.

8 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

a) Des informations sur les éprouvettes

1) Origine: papier neuf ou vieilli (prélevé sur du matériel en service) avec informations, si nécessaire, sur l'endroit exact du prélèvement.

2) Condition: papier imprégné ou non, nature de l'imprégnation.

b) La teneur en eau du papier déterminée pendant le déroulement des essais par la méthode décrite en 7.1 (indiquer si cette détermination n'a pas pu être faite par manque d'échantillon).

c) La caractéristique de la solution d'hydroxyde de Cu^{en}: origine, rapport entre $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$.

d) La masse de l'éprouvette.

e) Les durées moyennes d'écoulement du solvant et de la solution dans le tube du viscosimètre.

f) Chacune des valeurs du $\overline{DP}_v$ pour les deux essais et la valeur moyenne du $\overline{DP}_v$.

g) La différence entre ces deux valeurs en pourcentage de la valeur moyenne du $\overline{DP}_v$.

h) La température à laquelle la viscosité a été mesurée.

i) Les exigences de 7.2.5.2 ont-elles ou non été satisfaites ?