

中华人民共和国国家标准

GB/T 29305—2012/IEC 60450:2007

新的和老化后的纤维素电气绝缘材料 粘均聚合度的测量

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

(IEC 60450:2004 + A1:2007, IDT)

2012-12-31 发布

2013-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义、符号	1
4 原理	3
5 仪器设备和试剂	3
6 样品	4
7 试验步骤	4
8 检测报告	8
附录 A (规范性附录) 铜乙二胺溶液	10
附录 B (规范性附录) 铜乙二胺溶液的配制	11
附录 C (规范性附录) 铜乙二胺溶液 $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$ 比率的标定程序	13
附录 D (资料性附录) 根据马丁方程的 $[\nu] \cdot c$ 乘积与 ν_s 的函数关系表	14
参考文献	15

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 IEC 60450:2004+A1:2007《新的和老化后的纤维素电气绝缘材料粘均聚合度的测量》。

与本标准中规范性引用文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 462—2008 纸、纸板和纸浆 分析试样水分的测定(ISO 287:1985,MOD)

本标准由中国电器工业协会提出。

本标准由全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会(SAC/TC 301)归口。

本标准参加起草单位：苏州巨峰电气绝缘系统股份有限公司、机械工业北京电工技术经济研究所、深圳市华测检测技术股份有限公司、上海电器设备检测所。

本标准主要起草人：王文、夏宇、刘亚丽、刘淑芬、郭冰、孙华山、赵超、郭丽平。

引 言

经验表明,需要改进新的和老化后的纤维素电气绝缘材料粘均聚合度的可重复推测的试验方法。

本标准适用于在处理和流出阶段产生的氧化降解。另外一个重要的因素是需要确保所用材料溶解和被使用,也就是加速流出。

新的和老化后的纤维素电气绝缘材料 粘均聚合度的测量

1 范围

本标准规定了一种对新的和老化后的纤维素电气绝缘材料粘均聚合度(\overline{DP}_v)测量的标准方法。本标准适用于所有纤维素绝缘材料,如变压器、电缆、电容器等产品中使用的纤维素绝缘材料。本标准描述的测试方法也适用于对化学改性后能在选择溶剂中完全溶解的牛皮纸的本征黏度进行测定。将本标准中描述的测试方法用于蜡光牛皮纸时要谨慎。

注:对于样品材料,纤维素分子的聚合度是不一样的,因此通过黏度法测得的平均聚合度可能与通过其他方法(如渗透法或者超离心法)测得的值不同。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。

IEC 60814 绝缘液体 含油纸和纸板 用卡尔·费歇尔自动电量滴定法测定水的含量 (Insulating liquids—Oil-impregnated paper and pressboard—Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration)

ISO 287 纸、纸板和纸浆 分析试样的水分测定 (Paper and board—Determination of moisture content—Oven-drying method)

ISO 3105 玻璃毛细管运动黏度 规范和操作指南 (Glass capillary kinematic viscometers—Specifications and operating instructions)

3 术语和定义、符号

下列术语和定义、符号适用于本文件。

3.1 术语和定义

3.1.1

纤维素分子聚合度 degree of polymerization of a cellulose molecule

纤维素分子中无水- β -葡萄糖单体($C_6H_{10}O_5$)的数量。

注:图1为纤维素分子的化学结构式。

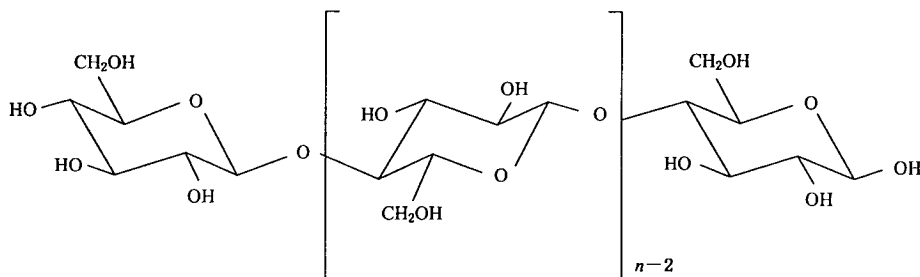


图1 纤维素分子化学结构式

3.1.2

铜乙二胺 Cuen

1 mol/L 的双(乙二胺)氢氧化铜的水溶液。

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

注：有些国家对双(乙二胺)氢氧化铜缩略为 CED。

3.1.3

纸 paper

纤维素类的电气绝缘材料,包括如纸张、纸板和其他纸制品。

注：本标准中提到的纸均为上面定义的“纸”。

3.2 符号

本标准所使用的符号见表 1。

表 1 符号

符 号	定 义
α	纤维素单体的马克-豪温克常数
c_{Cu}	铜乙二胺溶液中 Cu 的摩尔浓度
c_{En}	铜乙二胺溶液中乙二胺的摩尔浓度
C_0, C_1 和 C_2	0,1 和 2 号黏度管常数
c	溶液的浓度
$\overline{\text{DP}}_v$	粘均聚合度
ν	溶液的运动黏度
ν_0	溶剂的运动黏度
K	聚合物/溶剂体系的马克-豪温克特征常数
k	马丁公式常数
m_D	干燥纸的质量
m_T	在称量管中溶胀后纸的质量
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	加入水的质量
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	水的密度
$V_{\text{H}_2\text{O}}$	加入水的体积
V_{Cu}	加入铜乙二胺溶液的体积
$[\nu]$	本征黏度
ν_s	比黏度
t_{1A}, t_{1B}	溶解样品 1 在测试 A 和测试 B 中的流出时间
t_{2A}, t_{2B}	溶解样品 2 在测试 A 和测试 B 中的流出时间
t_{0A}, t_{0B}	纯溶剂在测试 A 和测试 B 中的流出时间
t_0	稀释的铜乙二胺溶剂(50%的铜乙二胺和 50%的水)的流出时间
t_s	溶于铜乙二胺溶液样品的流出时间

1) 化学文摘服务(CAS)注册号。

4 原理

铜乙二胺/纸溶液的比黏度 ν_s 是可以测定的。然后可以推出本征黏度 $[\nu]$ ，并进一步计算出聚合度。

注：纤维素溶液为非牛顿流体，其黏度随流动速率的增加而减小（有时称为“结构黏度”）。虽然稀溶液的黏度随速率系数梯度的变化非常小，但是在本标准中使用规定之外的条件也可能造成不可接受的错误。

比黏度 ν_s 定义见式(1)：

$$\nu_s = \frac{\text{纸溶液的黏度} - \text{溶剂的黏度}}{\text{溶剂的黏度}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

本征黏度 $[\nu]$ 定义见式(2)：

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

式中：

c ——溶液的浓度。

粘均聚合度 \overline{DP}_v (通过黏度法测得的分子量与结构单元分子量的比值) 与本征黏度 $[\nu]$ 有如下关系，见式(3)：

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

式中：

K ——聚合物-溶剂体系(纸/铜乙二胺溶剂)；

α ——单体的马克-豪温克特征系数。

本征黏度 $[\nu]$ 通过马丁经验方程由比黏度 ν_s 和浓度 c 计算得到，见式(4)：

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

式中：

k ——马丁常数，对于牛皮纸 $k=0.14$ 。

5 仪器设备和试剂

注1：制备铜乙二胺溶剂的仪器设备和试剂在附录 A 和附录 B 中单独列出。

在分析中，除非特别指出，所用试剂为分析纯，所用的水均为蒸馏水或去离子水，或者是质量相当的试剂或水。

一个有玻璃遮挡的可将黏度管浸没的恒温浴，可以保持温度在 $293 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$ ，配有照亮黏度管的装置和可以显示温度精度为 $\pm 0.05 \text{ K}$ 的显示器。

注2：为了获得所需的温度稳定级别，除恒温浴加热器外可能还需要配备冷却单元。

依照 ISO 3105 毛细常数为 0.005 或者 0.01 校对毛细管型黏度计管。只要是铜乙二胺溶剂和纸的溶液的黏度是通过同一根毛细黏度管测定的，则没有校准的毛细黏度管同样可以使用。

精确度为 $\pm 0.1 \text{ s}$ 的计时器或秒表。

可使纸质样品溶于溶剂的搅拌器或研磨机。

可将所配制的纸/铜乙二胺溶液有效密封在带有塞子的(非纸质)的容器中(通常为 $25 \text{ mL} \sim 50 \text{ mL}$)。可以选择玻璃容器。但必须保证其密封性以使溶解过程中铜乙二胺溶剂的氧化降解降至最低。

铜乙二胺溶剂(见附录 A)。

蒸馏水或者去离子水。

低氧含量的氮气(氮含量 $\geq 99.9\%$)。

丙酮,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

戊烷或正己烷,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

20%的硝酸水溶液。

温度可控制在 $378\text{ K} \pm 2\text{ K}$ 的通风干燥箱。

可称量 $20\text{ g} \pm 0.0001\text{ g}$ 的分析天平。

索氏提取器。

可移取 $\pm 0.1\text{ mL}$ 的吸液管。

用以配置纸/铜乙二胺溶液并可以固定玻璃瓶的机械振荡器或者可以使纸溶于铜乙二胺溶液的磁力搅拌器。

6 样品

6.1 样品的制备

处理样品时应戴手套或用干净的镊子处理,不能与手直接接触样品。

厚度大于 1 mm 的层压板要分成厚度小于 1 mm 的层片。

样品应当先剪成足够小的小片,便于接下来的试验。

对于非常薄的纸张可用干净的剪刀直接剪成小片备用。

6.1.1 浸渍纸

浸渍过的纸在称量和吸收溶液前需要脱脂处理。

冲洗足量的纸试样以保证脱脂后的质量大约为 3 g 。脱脂处理可以采取索氏提取法,溶剂选用戊烷或者正己烷,提取次数要大于 5 次;也可以在装有 5 份新的戊烷或正己烷的玻璃试管中漂洗脱脂。对脱脂后的材料进行干燥,然后置于空气当中直到与空气的湿度达到平衡。分出两份纸质样品,其中一份用于 \overline{DP} 的测定,另一份用于水分含量的测定。

6.1.2 未浸渍纸

取 3 g 左右的未浸渍的纸样品进行测试。同样分出两份样品,其中一份用于 \overline{DP} 的测定,另一份用于湿度的测定。

7 试验步骤

7.1 纸的水分含量的测定

水分含量的测定参照 ISO 287 或者 IEC 60814。

纸的水分含量测定要与纸/铜乙二胺溶液的配制同时进行。

7.2 黏度的测定

7.2.1 测试样品数

一个样品用于预备试验,获取用于标定有效测试的数据。

除非特别指出,另需一个样品用于每一次的有效测试。如果预备试验中得到的 $[\nu] \cdot c$ 在 $0.5 \sim 1.5$ 之外,则两个测试样品均需要使用。

7.2.2 溶液的浓度

所使用的溶液的浓度依照表 2 给出的 \overline{DP}_v 值进行选定。

表 2 样品的 \overline{DP}_v 值

样品情况	预期 \overline{DP}_v	溶液的近似质量浓度 g/dL 或 %
新鲜	1 000~2 000	0.05~0.15
优良	650~1 000	0.08~0.25
平均	350~650	0.15~0.45
老化	<350	0.25~0.80

注：本操作的目的是获得本征黏度固定值和 $[\eta] \cdot c$ 在 0.5~1.5 范围内的浓度。样品 $[\eta] \cdot c$ 的值越高，其精确度越高。

7.2.3 纤维分散

需要将聚合物纤维分散，有利于在铜乙二胺中的溶解。干法分散和湿法分散两种技术介绍如下。

7.2.3.1 干法分散

在合适的搅拌机或研磨机内抖松材料。抖松过程中可能造成部分样品损失，因而要确保抖松后能保留足够的样品量。要确保抖松过程中温度的升高不会对样品造成任何有害的影响。

抖松好的样品在水含量测试之前置于空气湿度环境中吸湿平衡。

参照表 2 给出的对应范围称取约 0.1 mg 的所需样品，置于大小合适的试管中用于溶液的配制。干燥纸的重量记为 m_D 。

添加蒸馏水或去离子水，并使纤维分散。

7.2.3.2 湿法分散

称取约 0.1 mg 的所需样品，置于剩有足以浸没样品的蒸馏水或去离子水的搅拌机内。然后开启搅拌器在 18 000 r/min 下搅拌粉碎 30 s 或直到纤维分散均匀。粉碎后，通过离心或者 3 级烧结玻璃过滤器分离除去多余的水。

将溶胀的纸置于称量后的瓶内并称总质量(m_T)，精确至 ± 0.1 mg。通过 m_T 减去干燥纸质量(m_D)和皮质量计算出水的总质量(也就是原来含水量加上粉碎后留下水的质量)。

计算水的质量要求总的水量达到 10 000 g，该质量的误差在 ± 0.5 mg 以内。用该足量的水将离心或过滤中残留的纸都冲洗入瓶中，并将剩余的水一并倒入瓶中。最后补足到 10 000 g $\pm 0.000 5$ g 水并计算浓度。

7.2.4 样品溶解

铜乙二胺溶液在使用之前，要按如下步骤反复检查验证：

——通过过滤或蘸析确保溶液中不含沉淀物；

——使用附录 C 的方法核实 $\frac{C_{En}}{C_{Cu}} = 2.0 \pm 0.1$ ；

——如果不符合要求，须重新配制新的溶液样品。

在上述装有纤维素纤维的瓶子中加入体积与已加水量相同的铜乙二胺。

如果瓶中溶液与空气有接触,用氮气吹洗并用手摇晃瓶子使各组分充分混合。然后再用氮气吹洗后,用瓶塞密封以确保低含氧环境。最好是在整个溶解过程中都用氮气吹洗。

注1:溶液置于氮气环境中并密封于瓶中是因为碱性溶剂极易氧化分解。

机械摇晃或搅拌至样品完全溶解。

注2:具体摇晃溶解的时间依纸的类型和降解的程度而定。

a) 对于老化严重的纸($\overline{DP}_w < 350$),通常搅拌1 h~2 h就足够了;

b) 对大多数的纸($\overline{DP}_w > 350$),搅拌16 h(过夜)即可保证溶解完全;

c) 一些新的或比较新的纸在室温下不容易溶解。可以通过在冰箱内4℃下磁力搅拌加速溶解一晚上。使用少量的玻璃珠也可以帮助纤维素纤维的分散。

当测试严重降解的纸($\overline{DP}_w < 150$)时,溶解后应该马上进行测定。

7.2.5 黏度的测定

7.2.5.1 黏度管选择和装样

选择一根黏度管并固定在293 K±0.1 K的恒温浴中。

确保黏度管干燥和干净并用氮气吹洗。

按照黏度管操作指南将测试样品装入黏度计。图2给出了一个黏度计的示意图。

在装样和测试过程中,肉眼观察溶液中有无不溶物。如果发现有不溶物,舍弃溶液并重新试验。

在第一次黏度测试版之前等待5 min~10 min使溶液达到温度平衡。

7.2.5.2 测试步骤

以乌氏黏度计为例(见图2)。对于其他黏度计,参照标准ISO 3105和产品说明书。

用手指、塞子或塑料膜堵住通气管(1),然后对毛细管(2)抽真空使测试样品填满下储液球(10)、工作毛细管(6)、计时球管(5)和上储液球(4)。

去除真空和塞子。

保证液体在毛细管的下端断开。

测量记录溶液液面流经计时球上下两刻度线的时间间隔(流出时间 t_{1A}),精确度保证在±0.5 s之内。

重复测试同一个样品并记录时间 t_{1B} 。记下两次测试结果的差值百分数。

检验流出时间测试结果是否在允许的误差范围内,即两次测试结果差值百分数是否小于1%。

详细记录所用黏度管常数和流出时间(C_1 、 t_{1A} 和 t_{1B})。

按照7.2.5.3清洗干净黏度管。

请注意第一次试验的结果,并选在满足下面要求的情况下重复实验步骤测试第二个样品:

——基于对原始水分含量充分了解后的纸的最佳质量;

——能够给出允许范围内的流出时间的理想的黏度管。

如果第二次试验的两次结果相差大于1%,则需要重新清洗毛细管并使用同样的样品溶液重复实验。

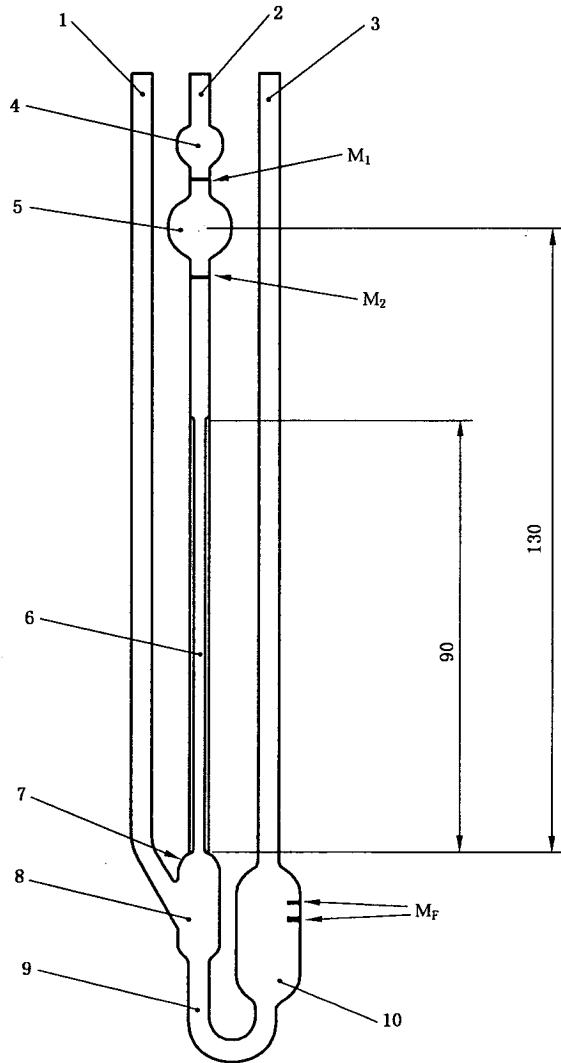
如果两次试验结果相差大于2%,但两次试验结果很接近的话也是可以接受的,并单独详细记录下黏度管常数、流出时间 t_{2A} 和 t_{2B} 。但测试报告中要特别注明两次测试结果不一致。

7.2.5.3 黏度管的清洗

黏度管应该按照如下方式进行清洗:

- a) 倒出纸/铜乙二胺溶液样品并做适当处理；
- b) 用蒸馏水将黏度管漂洗干净；
- c) 如果条件允许,在两次测试之间用 20% 的硝酸水溶液浸泡 30 min,或者先用蒸馏水冲洗黏度管,然后用丙酮漂洗,最后将其浸泡在 20% 的硝酸水溶液中过夜；
- d) 用蒸馏水漂洗；
- e) 用丙酮漂洗以助于黏度管干燥；
- f) 最后通过干净的压缩空气吹干或在合适的烘箱内烘干。

单位为毫米



说明：

- 1——通气管；
- 2——毛细管；
- 3——固定管；
- 4——上蓄液球；
- 5——计时球管；
- 6——工作毛细管；
- 7——圆拱；

- 8 ——水平管；
- 9 ——均衡管；
- 10 ——下蓄液球；
- M₁——计时标线；
- M₂——计时标线；
- M_F——测试液体灌装标线。

图 2 乌氏黏度计示意图

7.2.5.4 溶剂的测量

用同样的测量方法测定稀释后溶剂(50%铜乙二胺溶剂和 50%的蒸馏水/去离子水混合物)的流出时间。并详细记录下所用黏度管常数和流出时间(C_0 、 t_{0A} 和 t_{0B})。

7.2.6 计算

计算溶液的浓度:

对于干法分散的材料见式(5):

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

对于湿法分散的材料见式(6):

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

从 t_{1A} 和 t_{1B} 计算纸溶液样品的平均流出时间,记作 t 。

从 t_{0A} 和 t_{0B} 计算稀释溶剂的平均流出时间,记作 t_0 。

根据式(7)计算溶液的运动黏度 ν 和溶剂的动力黏度 ν_0 :

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

式中:

t, t_0 ——平均流出时间;

C_0, C_1 ——黏度管校准参数。

根据式(1),也即式(8)计算比黏度 ν_s 。

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

如果使用的是同一根黏度管测量铜乙二胺纸溶液的平均流出时间 t_s 和铜乙二胺溶剂的平均流出时间 t_0 的话,也可选择通过式(9)计算比黏度:

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

根据下面马丁经验方程计算本征黏度 $[\nu]$,见式(10):

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

对于牛皮纸,马丁常数 $k=0.14$ 。

注 1: $[\nu] \cdot c$ 的值在误差 0.000 1 之内也可通过牛顿近似方法计算得到。附录 D 列出了 $[\nu] \cdot c$ 与 ν_s 的函数关系表,可供参考。这就可以通过测得的比黏度 ν_s 值和浓度 c 来计算本征黏度 $[\nu]$ 。

\overline{DP}_v 和本征黏度 $[\nu]$ 有下面的关系,见式(11):

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

式中:

K, α ——马克-霍温克常数: $\alpha=1, K=0.0075$ 。

计算 \overline{DP}_v 的个别值和平均值。

计算 \overline{DP}_v 个别值中最大值和最小值差值与平均值的百分比。

注 2: 当评估老化纸的降解程度时,要特别注意,一般要以同样来源新纸的 \overline{DP}_v 值作为参考;新纸的 \overline{DP}_v 值与其比重和制造工艺过程是相关联的。

8 检测报告

检测报告必须包括以下内容:

- a) 测试样品的相关信息；
 - 1) 来源：说明纸是否是新的或者老化的（从运行中获得），如果需要，可包括样品的确切来源地；
 - 2) 状态：浸渍过的还是没有浸渍的，浸渍液的种类；
- b) 按照 7.1 所描述的方法过程测得的纸的水分含量（如果因为样品不够大而无法测得要特别指出）；
- c) 铜乙二胺溶液的特性，包括来源， $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$ 的比率；
- d) 测试样品的质量；
- e) 通过黏度管测得的溶剂和溶液的平均流出时间；
- f) 两次测量计算的 \overline{DP} ，个别值和平均值；
- g) 两次测量值之差与 \overline{DP} ，平均值的百分比；
- h) 测量黏度时的温度；
- i) 是否满足 7.2.5.2 所述的测量要求。

附 录 A
(规范性附录)
铜乙二胺溶液

铜乙二胺溶液：

- 可以直接购买市售的 1 mol/L 的水溶液，在该浓度下，氮气保护下冷冻保存可使用 6 个月；
- 也可选择根据附录 B 的方法在实验室配制浓度为 1 mol/L 的溶液。

附录 B
(规范性附录)
铜乙二胺溶液的配制

B.1 试剂

- B.1.1 结晶硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),试剂级。
- B.1.2 氨水,密度 $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0.925 \text{ g/cm}^3$ (NH_3)。
- B.1.3 8%的氢氧化钠溶液(NaOH)。
- B.1.4 氯化钡溶液:将 7 g 的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 的去离子水中。
- B.1.5 丙酮(CH_3COCH_3)。
- B.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。
- B.1.7 1 mol/L 的盐酸(HCl)。
- B.1.8 10%的碘化钾溶液(KI)。
- B.1.9 0.05 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。
- B.1.10 淀粉指示剂:0.2%的溶液。
- B.1.11 市售的乙二胺溶液(浓度约 70%)($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)。
- B.1.12 0.5 mol/L 的硫酸(H_2SO_4)。
- B.1.13 甲基橙指示剂。

B.2 制备氢氧化铜

将 200 g 的结晶硫酸铜(B.1.1)溶于 1 L 沸腾的蒸馏水中。待降温至 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$,缓慢加入氨水(B.1.2),直到出现蓝紫色,沉淀物开始溶于过量的试剂中(大约需要 100 mL 的氨水)。用冷的蒸馏水洗涤硫酸铜绿色沉淀物,直到洗出液变为无色为止。

将 640 mL 的氢氧化钠溶液(B.1.3)逐滴加入到湿的硫酸铜沉淀中,并小心搅拌,确保温度不超过 20°C 。

注 1: 温度最好保持在 10°C 以下。

静置 10 min,用蒸馏水洗涤氢氧化铜沉淀。直到在洗出液中滴加氯化钡溶液(B.1.4)后不产生沉淀即可停止洗涤。然后加入 1 000 mL 用无水硫酸钠(B.1.6)脱水处理过的丙酮(B.1.5)振荡,使用布氏漏斗过滤,并再用 100 mL 丙酮(B.1.5)洗涤后,在空气或真空中室温干燥备用。

将氢氧化铜转移到带磨口玻璃塞的棕色玻璃瓶中避光保存。

注 2: 按照该方法制备的蓝色氢氧化铜是不含黑色氧化铜的,与理论上的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 相符。可以完全溶于盐酸,浓氨水和乙二胺中而不留下任何不溶物,并且不含硫酸盐和钠离子。

B.3 测量铜含量

在 200 mL 的容量瓶中,将 2 g 的氢氧化铜溶于 50 mL,1 mol/L 的盐酸(B.1.7)中。然后用同样的酸加满至刻度标线。移取 25 mL 该溶液,转移到滴定瓶中,并加入 25 mL,10%的碘化钾溶液(B.1.8)。

然后用硫代硫酸钠标准溶液(B.1.9)滴定,以淀粉溶液(B.1.10)做指示剂(当滴定快接近终点时应补加 1 mL~2 mL 淀粉溶液)。

铜的含量通过式(B.1)计算得到,表示每 100 g 氢氧化物质量, g:

$$0.02 \times 63.5 \times n \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

n ——滴定过程所消耗的 0.05 mol/L 的硫代硫酸钠的毫升数。

B.4 配制乙二胺溶液

70%的乙二胺溶液(B.1.11)可以直接商业购买。但是为了确保用于溶解纸的铜乙二胺溶液的稳定性,必须保证试剂的纯度。

在稍低于大气压的压力下蒸馏纯化,如果可以,最好在 1 个大气压下蒸馏。

如果在储存过程中,溶液变黄则必须在使用前重新蒸馏。

B.5 测定乙二胺的含量

取 25.0 mL \pm 0.1 mL 的乙二胺,转入到 250 mL 的容量瓶中,并用蒸馏水加满至刻度标线。移取 20.0 mL \pm 0.1 mL 的该溶液,并用 0.5 mol/L 的硫酸溶液(B.1.12)滴定,以甲基橙做指示剂(B.1.13)。乙二胺的含量按式(B.2)计算,表示为 g/100 mL 溶液:

$$1.5 \times n \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

n ——滴定过程所消耗的 0.5 mol/L 的 H₂SO₄(B.1.12)的毫升数。

将配好的乙二胺溶液转入到带磨口玻璃塞的棕色玻璃瓶中避光保存。

B.6 配制铜乙二胺溶液

测试使用的铜乙二胺溶液浓度为 1 mol/L(铜乙二胺密度为 217.50 g/L)。按照铜含量(63.5 \pm 0.5)g 称取一定量的氢氧化铜沉淀,转入到 1 L 的容量瓶中,并用 50 mL 蒸馏水润湿。使用滴管将无水乙二胺含量为 120.0 g \pm 0.5 g 的一定体积的乙二胺溶液滴入容量瓶中,滴加过程要保持温度低于 10 $^{\circ}$ C。将溶液在室温下静置 1 h,并摇晃数次。用蒸馏水补满刻度标线后再次摇晃均匀。静置 24 h 左右后用细孔(4 级细度)烧结玻璃过滤器过滤。

附录 C
(规范性附录)

铜乙二胺溶液 $\frac{c_{En}}{c_{Cu}}$ 比率的标定程序

C.1 试剂

- C.1.1 10%的碘化钾溶液。
- C.1.2 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液(Na₂S₂O₃)。
- C.1.3 0.5 mol/L 的硫酸(H₂SO₄)。
- C.1.4 2 mol/L 的硫酸(H₂SO₄)。
- C.1.5 甲基橙指示剂。

C.2 铜的摩尔浓度

将 25 mL 1 mol/L 的铜乙二胺溶液加入到 250 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 250 mL。取出 25 mL 转入滴定瓶中,加入 50 mL 10%的碘化钾溶液(C.1.1)。用 100 mL 2 mol/L 的硫酸(C.1.4)酸化,然后用硫代硫酸钠溶液(C.1.2)滴定至溶液变浑浊。溶液中铜的摩尔浓度见式(C.1):

$$p = 0.04 \times n \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

n——滴定过程所消耗的硫代硫酸钠溶液的毫升数。

C.3 乙二胺的摩尔浓度

取 20 mL 的稀溶液,并用 0.5 mol/L 的硫酸(C.1.3)滴定至甲基橙指示剂显示淡粉红色。部分的酸用于和氢氧化铜反应。

溶液的乙二胺摩尔浓度由式(C.2)计算得出:

$$0.25 \times (q - 4p) \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

q ——滴定过程所消耗的 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 的毫升数;

p ——前面测定出的氢氧化铜的摩尔浓度。

当用符号 *c_{Cu}* 和 *c_{En}* 表示铜和乙二胺的摩尔浓度时,其摩尔比率见式(C.3):

$$\frac{c_{En}}{c_{Cu}} = 2.0 \pm 0.1 \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

附录 D
(资料性附录)

根据马丁方程的 $[\nu] \cdot c$ 乘积与 ν_s 的函数关系表

见表 D.1。

表 D.1 $[\nu] \cdot c$ 作为 ν_s 的一个函数(其中 $k=0.14$)

$[\nu] \cdot c$										
ν_s	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0		0.010	0.020	0.030	0.039	0.049	0.059	0.068	0.078	0.087
0.1	0.097	0.106	0.116	0.125	0.134	0.143	0.152	0.161	0.170	0.179
0.2	0.188	0.197	0.206	0.215	0.223	0.232	0.241	0.249	0.258	0.266
0.3	0.275	0.283	0.291	0.300	0.308	0.316	0.324	0.332	0.340	0.349
0.4	0.357	0.365	0.372	0.380	0.388	0.396	0.404	0.412	0.419	0.427
0.5	0.435	0.442	0.450	0.457	0.465	0.472	0.480	0.487	0.495	0.502
0.6	0.509	0.516	0.524	0.531	0.538	0.545	0.552	0.559	0.566	0.574
0.7	0.581	0.588	0.594	0.601	0.608	0.615	0.622	0.629	0.636	0.642
0.8	0.649	0.656	0.662	0.669	0.676	0.682	0.689	0.695	0.702	0.708
0.9	0.715	0.721	0.728	0.734	0.740	0.747	0.753	0.759	0.766	0.772
1	0.778									
ν_s	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	0.78	0.84	0.90	0.96	1.01	1.06	1.12	1.17	1.22	1.26
2	1.31	1.36	1.40	1.44	1.49	1.53	1.57	1.61	1.65	1.68
3	1.72	1.76	1.79	1.83	1.86	1.90	1.93	1.96	2.00	2.03
4	2.06	2.09	2.12	2.15	2.18	2.21	2.24	2.26	2.29	2.32
5	2.35	2.37	2.40	2.43	2.45	2.48	2.50	2.53	2.55	2.57
6	2.60	2.62	2.64	2.67	2.69	2.71	2.73	2.76	2.78	2.80
7	2.82	2.84	2.86	2.88	2.90	2.92	2.94	2.96	2.98	3.00
8	3.02	3.04	3.06	3.08	3.10	3.11	3.13	3.15	3.17	3.19
9	3.20	3.22	3.24	3.26	3.27	3.29	3.31	3.32	3.34	3.36
10	3.37									

参 考 文 献

- [1] ASTM D 1795 Standard test method for intrinsic viscosity of cellulose
 - [2] ASTM D 4243 Standard test method for measurement of average viscometric degree of polymerization of new and aged electrical papers and boards
 - [3] BS 6306-1 Methods for determination of limiting viscosity number of cellulose in dilute solutions—Cupri-ethylene-diamine(CED)method
 - [4] C 16:62 Preparation of cupri-ethylene-diamine(CED) solution. SCAN-test(Scandinavian pulp,paper and board testing committee)
 - [5] DIN 51562-1 Determination of kinematic viscosity using Ubbelohde viscometer—Part 1: Apparatus and measurement procedures
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
新的和老化后的纤维素电气绝缘材料
粘均聚合度的测量

GB/T 29305—2012/IEC 60450:2007

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

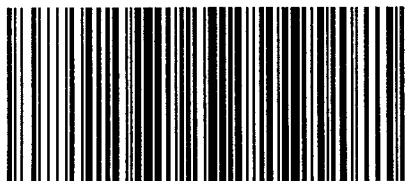
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 32 千字
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-46558 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 29305-2012