

# TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

## TCVN 7072 : 2002

### BỘT GIẤY - XÁC ĐỊNH ĐỘ NHÓT GIỚI HẠN BẰNG DUNG DỊCH ĐỒNG ETYLENDIAMIN (CED)

*Pulp - Determination of limiting viscosity number in cupri ethylene diamine (CED) solution*

#### Lời giới thiệu

Độ nhớt (hoặc độ nhớt động học), ký hiệu của chất lỏng được xác định theo công thức Newton

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

trong đó

là ứng suất trượt;

là độ nhớt

$\eta = \frac{dv}{dz}$  là gradien tốc độ ( $v$  là tốc độ chuyển động của một mặt phẳng so với mặt phẳng khác và  $z$  là tọa độ vuông góc với hai mặt phẳng).

Trong trạng thái không theo thuyết Newton, thường ở trường hợp dung dịch cao phân tử như xenlulô, thì tỷ số của ứng suất trượt và gradien tốc độ biến đổi cùng với ứng suất trượt.

Số liệu cần để đánh giá độ nhớt giới hạn của xenlulô hòa tan trong dung dịch (định nghĩa và ký hiệu xem điều 4) được lấy theo giá trị đo của ống nhớt kế dạng mao dẫn, kết quả của phép đo chịu ảnh hưởng lớn của tốc độ trượt. Trở ngại này có thể được giải quyết bằng cách xác định tính chất độ nhớt ở nồng độ bột giấy thấp, như vậy ảnh hưởng của tốc độ trượt sẽ thấp, hoặc bằng cách xác định tại tốc độ trượt lặp lại tại các phòng thí nghiệm khác nhau. Trong tài liệu này, hai cách xác định trên đã được chứng minh, khi độ nhớt giới hạn nhỏ hơn 1000ml/g thì dùng cách A sẽ cho kết quả tương đương. Đối với giá trị độ nhớt giới hạn lớn hơn thì dùng cách B sẽ cho kết quả hơi cao hơn, nguyên nhân do tốc độ trượt thấp hơn.

#### Cách A

Nồng độ bột giấy (c) được chọn nhân với độ nhớt giới hạn sẽ cho tích của  $[ \eta ] \cdot c = 1,0$  đến  $1,5$  tương ứng với độ nhớt tương đối  $\eta_{sp}/c$  bằng 2,3 đến 3,4. Tại nồng độ thấp như vậy, ảnh hưởng của tốc độ trượt có thể bỏ qua và phép xác định thời gian chảy của dung dịch và dung môi pha loãng có thể tiến hành trong cùng một nhớt kế.

#### Cách B

Nồng độ bột giấy (c) được chọn nhân với độ nhớt giới hạn sẽ cho tích của  $[ \eta ] \cdot c = 3,0 \pm 0,4$  tương ứng với độ nhớt tương đối  $\eta_{sp}/c$  bằng 6 đến 10. Phép xác định sẽ được tiến hành tại tốc độ trượt lặp lại là  $200 \pm 30 \text{ s}^{-1}$ ; như vậy sẽ sử dụng hai nhớt kế, một cho dung môi pha loãng, một cho dung dịch. Cách này được áp dụng trong trường hợp do ống mao dẫn của nhớt kế trong cách A có đường kính nhỏ dễ bị tắc bởi các phần tử không hòa tan, hoặc trong khi thực hành khó đạt được độ chính xác đòi hỏi khi cân một lượng nhỏ mẫu theo cách A trong một số trường hợp.

### BỘT GIẤY - XÁC ĐỊNH ĐỘ NHÓT GIỚI HẠN BẰNG DUNG DỊCH ĐỒNG ETYLENDIAMIN (CED)

*Pulp - Determination of limiting viscosity number in cupri ethylene diamine (CED) solution*

#### 1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định độ nhớt giới hạn của bột giấy hòa tan trong dung dịch đồng etylenđiamin (CED).

Chú thích - Độ nhớt là giá trị để xác định mức độ phân hủy của xenlulô trong quá trình nấu và tẩy trắng. Mức độ phân hủy này sẽ ảnh hưởng lớn tới sự thích hợp của bột giấy dùng để chế biến hóa học và làm giấy.

#### 2. Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 4407 : 2001 Bột giấy - Xác định độ khô

### 3. Nguyên tắc

Xác định thời gian chảy của dung môi pha loãng và dung dịch bột giấy qua nhớt kế dạng mao dẫn tại nồng độ xác định ở nhiệt độ 25 °C. Tính độ nhớt giới hạn theo công thức Martin từ thời gian đo được và nồng độ đã biết của bột giấy trong dung dịch.

### 4. Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các định nghĩa sau:

#### 4.1. Tốc độ trượt, $G$ (Shear rate, $G$ )

Là gradien tốc độ của lớp chất lỏng song song với hướng chảy ở chu vi mao dẫn, được xác định theo công thức sau:

$$G = \frac{4V}{\pi r^3 t_f}$$

trong đó

$V$  là thể tích giữa hai vạch định cỡ của nhớt kế, tính bằng mililit;

$r$  là bán kính của ống mao dẫn, tính bằng centimet;

$t_f$  là thời gian chảy của chất lỏng, tính bằng giây;

#### 4.2. Độ nhớt tương đối (viscosity ratio)

Độ nhớt tương đối là tỷ số của độ nhớt dung dịch polyme đã định nồng độ ( ) và của dung môi tương ứng ( ) ở cùng một nhiệt độ:

$$\frac{\eta}{\eta_0}$$

Độ nhớt tương đối là giá trị số, không có đơn vị.

#### 4.3. Gia số độ nhớt tương đối (viscosity relative increment)

Là độ nhớt tương đối (4.2) trừ đi 1:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

Gia số độ nhớt tương đối là giá trị số, không có đơn vị.

#### 4.4. Chỉ số độ nhớt (viscosity number)

Là tỷ số của gia số độ nhớt tương đối (4.3) và nồng độ polyme ( $c$ ) trong dung dịch :

$$\frac{0}{c}$$

Đơn vị tính là mililit trên gam

#### 4.5. Độ nhớt giới hạn, $[\eta]$ (limiting viscosity number)

Là giá trị giới hạn của độ nhớt (4.4) tại nồng độ loãng vô cùng

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{0}{c}$$

Đơn vị tính là mililit trên gam

### 5. Xử lý mẫu

Lấy khoảng 10 g mẫu khô tuyệt đối, tách thành lớp mỏng và xé thành các mảnh nhỏ. Nếu bột giấy không thể đánh tơi dễ dàng khi lắc trong nước cất và các mảnh đồng (6.2.3), thì phải đánh tơi mẫu thử trong nước bằng dụng cụ phù hợp, sau đó xeo thành tờ trên phễu Buchner và làm khô tại nhiệt độ dưới 60 °C.

## 6. Cách A - Xác định độ nhớt giới hạn ở nồng độ bột giấy thấp

### 6.1. Hóa chất

Chỉ sử dụng hóa chất phân tích và nước cất hoặc nước đã được khử ion.

#### 6.1.1. Dung dịch đồng etylendiamin (CED)

Dung dịch CED bão hòa với đồng hydroxyt (II).

Dung dịch có chứa 1,0 mol đồng, và 2,0 mol etylendiamin trong một lít. Dung dịch có sẵn ở dạng thương phẩm hoặc được điều chế và phân tích theo phụ lục A. Khi sử dụng dung dịch thương phẩm, phải kiểm tra nồng độ của đồng và etylendiamin theo A.7 phụ lục A.

Nếu nồng độ của đồng và etylendiamin sai khác quá  $\pm 2\%$  so với giá trị quy định thì phải chuẩn bị dung dịch mới.

Chú thích - Dung dịch CED gây dị ứng cho da, nên tránh để da tiếp xúc với dung dịch.

Etylendiamin là chất bay hơi, nên có thể gây dị ứng đường hô hấp. Không được dùng mồm để hút dung dịch CED.

#### 6.1.2. Pha loãng dung dịch CED, 50%

Dùng pipet lấy 25,0 ml dung dịch CED (6.1.1) cho vào bình hòa tan (6.2.2), bổ sung bằng pipet 25,0 ml nước cất và lắc đều cho tới khi hòa tan hết.

### 6.2. Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và

#### 6.2.1. Bộ ổn định nhiệt

Có khả năng duy trì được nhiệt độ  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  phù hợp với bình hòa tan (6.2.2) và có bơm để nước lưu thông qua vỏ bọc của nhớt kế (6.2.6 và 7.2.1)

#### 6.2.2. Bình hòa tan

Bình hòa tan phải bảo đảm đầy được hết không khí còn lại ra, khi trong bình chứa 50 ml dung dịch thử nghiệm.

Chú thích - Có thể sử dụng bình làm bằng polyethylen có nút vặn và miếng đệm cao su. Trong thực hành có một số loại bình cho phép người phân tích vừa đẩy không khí và đóng nắp bình bằng nút vặn trong cùng một thao tác. Nếu bột giấy khó hòa tan, sử dụng bình cạnh bằng. Không khí cũng có thể được đẩy ra bằng luồng khí nitơ.

#### 6.2.3. Các mảnh đồng

Các mảnh đồng được lấy từ đồng điện phân hoặc là các đoạn dây đồng có đường kính xấp xỉ 3 mm và chiều dài khoảng 10 mm và 20 mm. Trước khi sử dụng phải làm sạch các mảnh đồng bằng axit nitric loãng sau đó rửa bằng nước cất và để khô.

#### 6.2.4. Cân phân tích

Cân phân tích có độ chính xác tới  $\pm 0,1\text{ mg}$

#### 6.2.5. Đồng hồ bấm giây

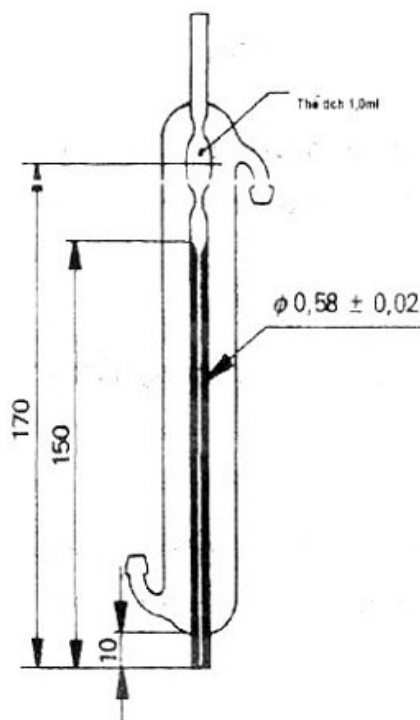
Đồng hồ bấm giây chính xác tới 0,1 giây.

#### 6.2.6. Nhớt kế dạng mao dẫn

Nhớt kế có vỏ bọc chứa nước được nối với bộ ổn định nhiệt (6.2.1), bảo đảm thời gian chảy của dung môi pha loãng (6.1.2) khoảng 40 giây và tốc độ trượt (4.1) khoảng  $400\text{ giây}^{-1}$  với nồng độ bột giấy sao cho  $[\eta]_c = 1,5$  và  $[\eta]_0 = 3,4$ .

Nhớt kế phù hợp được chỉ ra ở hình 1.

Kích thước tính bằng milimet



Hình 1 – Nhót kế thích hợp để xác định độ nhót giới hạn theo cách A

#### 6.2.7. Máy lắc

### 6.3. Cách tiến hành

#### 6.3.1. Chọn nồng độ của dung dịch (xem phụ lục C)

6.3.1.1. Nếu biết được khoảng độ nhót giới hạn của mẫu, chọn nồng độ của dung dịch theo bảng 1

Bảng 1 - Nồng độ c sử dụng là hàm số của độ nhót giới hạn mà sẽ được đo

| Độ nhót giới hạn, [ ], ml/g | Lượng mẫu, mg/50ml | Nồng độ c, g/ml |
|-----------------------------|--------------------|-----------------|
| < 200                       | 250                | 0,005           |
| 201 - 400                   | 200                | 0,004           |
| 401 - 600                   | 125                | 0,0025          |
| 601 - 900                   | 80                 | 0,0016          |
| 901 - 1200                  | 60                 | 0,0012          |
| 1201 - 1500                 | 45                 | 0,0009          |

6.3.1.2. Nếu không biết được khoảng giá trị độ nhót giới hạn của mẫu, thì tiến hành thử ở nồng độ 125 mg/50 ml. Nếu độ nhót giới hạn đo được không ở trong khoảng như bảng 1 với nồng độ đó, thì tiến hành lại phép thử với nồng độ chọn theo giá trị độ nhót giới hạn xác định được trong phép thử trước.

#### 6.3.2. Cân mẫu

Cân khối lượng đã chọn của mẫu thử chính xác tới  $\pm 0,5\text{mg}$  và cho vào bình hòa tan (6.2.2). Cùng thời điểm đó cân mẫu để xác định độ khô theo TCVN 4407 : 2001.

#### 6.3.3. Chuẩn bị dung dịch thử nghiệm

Dùng pipet lấy 25,0 ml nước cất cho vào mẫu thử, cùng với một số mảnh đồng (6.2.3). Đóng nắp bình lại và đặt lên máy lắc, lắc cho tới khi mẫu phân tán hoàn toàn (thường khoảng 30 phút). Dùng pipet (sử dụng pipet lọc) bổ sung 25,0 ml dung dịch CED (6.1.1) và đẩy hết không khí trong bình ra. Đóng nắp bình lại, lắc trong khoảng 2 giờ, với bình cạnh phẳng đặt bình theo chiều chuyển động của máy lắc (xem chú thích 1). Ngâm bình trong bộ ổn định nhiệt (6.2.1) cho tới khi nhiệt độ đạt  $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## Chú thích

1) Bột giấy xử lý kiềm lạnh và bột giấy chưa tẩy trắng có độ nhớt cao, nên nhiều khi rất khó hòa tan; Để hòa tan bột giấy, đầu tiên tiến hành hòa tan bột giấy trong dung dịch CED nồng độ thấp. Các bước tiến hành tuần tự như sau: làm cho bột giấy thành dạng huyền phù đặc bằng 25 ml nước cất, bổ sung 5 ml dung dịch CED (6.1.1); tiến hành lắc và bổ sung thêm 5 ml dung dịch CED (6.1.1) cứ tiến hành như vậy cho tới khi tổng lượng dung dịch CED (6.1.1) là 25,0 ml. Để hạn chế đến mức thấp nhất sự phân hủy do quá trình lắc thì thời gian lắc càng rút ngắn càng tốt. Đối với bột giấy có độ nhớt thấp, thời gian lắc khoảng 3 phút là đủ.

2) Ôxy có ảnh hưởng tới sự phân hủy của xenlulô trong dung dịch CED, cần thận để tránh sự tiếp xúc giữa không khí và xenlulô trong dung dịch CED. Thực hiện điều này bằng cách sử dụng bình hòa tan làm bằng polyethylene

### 6.3.4. Xác định thời gian chảy của dung dịch

Dùng bộ ổn định nhiệt để điều chỉnh nhiệt độ của dung môi pha loãng (6.1.2) và dung dịch thử nghiệm (6.3.3) đạt  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$

Cho một phần dung môi pha loãng (6.1.2) vào nhớt kế (6.2.6) bằng cách hút. Để cho chất lỏng chảy. Khi mặt cong của chất lỏng chạm vạch trên nhớt kế thì bắt đầu tính thời gian cho tới khi mặt cong của chất lỏng chạm vạch dưới, chính xác tới  $\pm 0,2$  giây. Nếu sử dụng nhớt kế chảy tự do, thì thể tích chảy sẽ chảy dọc theo thành cốc để tránh ảnh hưởng của sức căng bề mặt. Dùng dung dịch thử nghiệm để rửa nhớt kế và tiến hành đo thời gian chảy của dung dịch thử nghiệm như đối với dung môi pha loãng.

Tiến hành phép đo ít nhất là hai lần, sự sai khác của kết quả phải trong khoảng  $\pm 2,5\%$ .

## 6.4. Tính toán

### 6.4.1. Độ nhớt tương đối

Độ nhớt tương đối  $\frac{\eta}{\eta_0}$  được tính theo công thức sau

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

trong đó

$t$  là thời gian chảy của dung dịch thử nghiệm, tính bằng giây;

$t_0$  là thời gian chảy của dung môi pha loãng, tính bằng giây;

### 6.4.2. Độ nhớt giới hạn

Từ giá trị độ nhớt tương đối tính được (6.4.1) tra bảng ở phụ lục B nhận được giá trị của  $\left[\frac{\eta}{c}\right]$ . Biết được nồng độ dung dịch, từ đó tính độ nhớt giới hạn, lấy chính xác tới hàng đơn vị.

Các giá trị trong bảng ở phụ lục B được tính theo công thức Martin

$$\lg(\text{độ nhớt giới hạn}) = \lg\left[\frac{\eta}{c}\right] - \lg\frac{0}{0 \cdot c} - k\left[\frac{\eta}{c}\right] \cdot c$$

trong đó

$\frac{0}{0 \cdot c}$  là chỉ số độ nhớt, tính bằng mililit trên gam;

$k$  là hằng số thực nghiệm (với dung dịch bột giấy - CED  $k = 0,13$ )

$c$  là nồng độ (theo khối lượng khô tuyệt đối) của bột giấy trong dung môi pha loãng (6.1.2), tính bằng gam trên mililit;

## 7. Cách B - Xác định độ nhớt giới hạn tại tốc độ trượt có khả năng lặp lại

### 7.1. Hóa chất

Dung dịch đồng etylendiamin (CED) được quy định trong 6.1.1 và 6.1.2

**7.1.1. Glycerol:** dung dịch có nồng độ 65% trong nước, độ nhớt khoảng 10 mPa.s

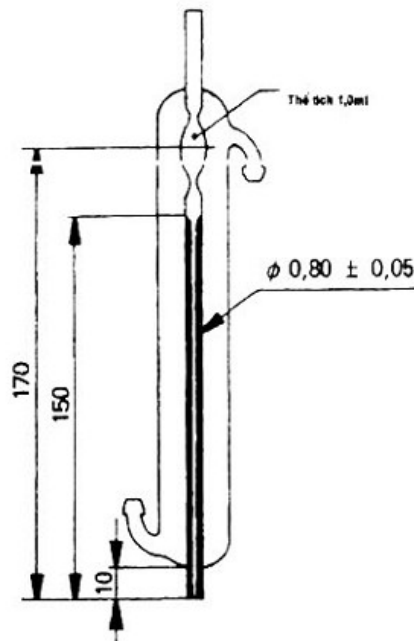
## 7.2. Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm, bộ ổn định nhiệt, bình hòa tan, mảnh đồng, đồng hồ bấm giây, nhớt kế như quy định trong 6.2.1 đến 6.2.6 và:

### 7.2.1. Nhớt kế dạng mao dẫn

Nhớt kế có vỏ bọc chứa nước được nối với bộ ổn định nhiệt (6.2.1) có thời gian chảy của chất lỏng khoảng 100 giây với dung dịch có độ nhớt tương đối  $\eta/\eta_0 = 8,3$  tại tốc độ trượt (4.1) là  $200 \pm 30 \text{ s}^{-1}$ . Nhớt kế thích hợp được chỉ ra ở hình 2.

Kích thước tính bằng milimét



Hình 2 - Nhớt kế thích hợp để xác định độ nhớt giới hạn theo phương pháp B

## 7.3. Hiệu chuẩn nhớt kế

Sử dụng nhớt kế quy định trong (6.2.6) làm nhớt kế hiệu chuẩn, đo thời gian chảy ở nhiệt độ  $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  của dung dịch glycerol (7.1.1) và dung môi pha loãng (6.1.2). Tiến hành đo như quy định trong 7.4.4.

Cũng theo cách như vậy, đo thời gian chảy của dung dịch glycerol trong nhớt kế sẽ được hiệu chuẩn (7.2.1). Tính hệ số độ nhớt ( $f$ ) và hằng số nhớt kế  $h$  theo công thức sau

$$f = \frac{t_c}{t_v}$$

$$h = \frac{f}{t_s}$$

trong đó

$t_c$  là thời gian chảy của dung dịch glycerol trong nhớt kế hiệu chuẩn, tính bằng giây;

$t_v$  là thời gian chảy của dung dịch glycerol trong nhớt kế được hiệu chuẩn, tính bằng giây;

$t_s$  là thời gian chảy của dung môi pha loãng trong nhớt kế hiệu chuẩn, tính bằng giây;

Hệ số độ nhớt ( $f$ ) là giá trị không đổi của mỗi nhớt kế và hằng số nhớt kế ( $h$ ) phụ thuộc vào dung môi sử dụng. Bởi vậy, hằng số ( $h$ ) phải được xác định lại khi sử dụng dung dịch CED mới.

## 7.4. Cách tiến hành

### 7.4.1. Chọn nồng độ của dung dịch (xem phụ lục C)

**7.4.1.1.** Nếu biết được khoảng giá trị của độ nhớt giới hạn, chọn nồng độ của dung dịch theo bảng 2

**Bảng 2 – Nồng độ c sẽ được sử dụng là hàm số của độ nhớt giới hạn [  $\eta$  ] mà sẽ được đo**

| <b>Độ nhớt giới hạn, [ <math>\eta</math> ]</b> | <b>Lượng mẫu,</b> | <b>Nồng độ c,</b> |
|------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>ml/g</b>                                    | <b>mg/50ml</b>    | <b>g/ml</b>       |
| < 400                                          | 250               | 0,005             |
| 400 - 650                                      | 250               | 0,005             |
| 651 - 850                                      | 200               | 0,004             |
| 851 - 1100                                     | 150               | 0,003             |
| 1101 - 1400                                    | 120               | 0,0024            |

**7.4.1.2.** Nếu không biết được khoảng giá trị của độ nhớt giới hạn, thì tiến hành thử với khối lượng mẫu là 150 mg/50 ml. Nếu độ nhớt giới hạn đo được không trong khoảng như bảng 2 ở nồng độ đó, thì tiến hành lại phép thử với nồng độ chọn theo giá trị độ nhớt giới hạn xác định được trong phép thử trước.

#### **7.4.2. Cân mẫu**

Cân khối lượng mẫu đã chọn chính xác tới  $\pm 0,5$  mg, cho vào bình hòa tan (6.2.2). Cùng thời điểm đó tiến hành cân mẫu để xác định độ khô theo TCVN 4407 : 2001.

#### **7.4.3. Chuẩn bị dung dịch thử nghiệm**

Dùng pipet lấy 25,0 ml nước cất cho vào mẫu thử, cùng với một số mảnh đồng (6.2.3). Đóng nắp bình lại và đặt lên máy lắc, lắc cho tới khi mẫu phân tán hoàn toàn. Dùng pipet bổ sung 25 ml dung dịch CED (6.1.1) và đẩy hết không khí trong bình ra. Đóng nắp bình lại và lắc liên tục cho tới khi mẫu thử hòa tan hoàn toàn (xem chú thích ở 6.3.3). Ngâm bình trong bộ ổn định nhiệt (6.2.1) cho tới khi nhiệt độ đạt  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

#### **7.4.4. Xác định thời gian chảy của dung dịch**

Bằng cách hút, cho một phần dung dịch thử nghiệm (7.4.3) vào nhớt kế (7.2.1). Cho dung dịch chảy. Khi mặt cong của dung dịch chạm vạch trên của nhớt kế thì bắt đầu tính thời gian cho tới khi mặt cong của dung dịch chạm vạch dưới, chính xác tới  $\pm 0,2$  giây. Nếu sử dụng nhớt kế chảy tự do, thể tích chảy sẽ chảy dọc theo thành cốc để tránh ảnh hưởng của sức căng bề mặt.

Tiến hành ít nhất là hai lần đo, sự sai khác của kết quả phải ở trong khoảng  $\pm 2,5\%$ .

### **7.5. Tính toán kết quả**

**7.5.1.** Độ nhớt tương đối  $\eta/\eta_0$  được tính theo công thức sau

$$\frac{\eta}{\eta_0} = h.t$$

trong đó

$h$  là hằng số của nhớt kế được xác định trong 7.3, tính bằng giây<sup>-1</sup>;

$t$  là thời gian chảy của dung dịch thử nghiệm, tính bằng giây;

#### **7.5.2. Độ nhớt giới hạn**

Từ giá trị độ nhớt tương đối (7.5.1) tra bảng ở phụ lục B nhận được giá trị của [  $\eta$  ].c. Biết được nồng độ dung dịch, từ đó tính độ nhớt giới hạn [  $\eta$  ], lấy chính xác tới hàng đơn vị.

Các giá trị trong bảng ở phụ lục B được tính theo công thức Martin

$$\lg(\text{độ nhớt giới hạn}) = \lg [ \eta ] = \lg \frac{\eta_0}{c} - k [ \eta ].c$$

trong đó