

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7072 : 2008

ISO 5351 : 2004

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

Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution

Lời nói đầu

TCVN 7072 : 2008 thay thế TCVN 7072 : 2002.

TCVN 7072 : 2008 hoàn toàn tương đương với ISO 5351 : 2004.

TCVN 7072 : 2008 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 6 Giấy và các công biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

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

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

trong đó

τ là ứng suất trượt ;

$\dot{\gamma}$ là độ nhớt;

$\dot{\gamma} = dv/dz$ là gradient 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 gradient tốc độ biến đổi cùng với ứng suất trượt.

Số liệu cần để đánh giá độ nhớt giới hạn của bột giấy hòa tan trong dung dịch (thuật ngữ và định nghĩa xem điều 3) được lấy theo giá trị đo của nhớt kế dạng mao dẫn. Các kết quả của phép đo chịu ảnh hưởng lớn của tốc độ trượt.

Nồng độ bột giấy c được chọn sao cho khi nhân với độ nhớt giới hạn $[\eta]$ sẽ cho tích $[\eta] \times c$ bằng 3,0 0,4, tương ứng với tỷ số độ nhớt η/η_0 bằng từ 6 đến 10. Phép xác định sẽ được tiến hành tại tốc độ trượt lặp lại G là $(200 \pm 30) s^{-1}$; như vậy sẽ sử dụng hai nhớt kế, một để hiệu chuẩn và một để đo độ nhớt của bột giấy.

Độ nhớt của bột giấy trong dung dịch CED cho biết độ trùng hợp (DP) của xenlulô (xem phụ lục C). Phép đo này cho biết độ phân hủy (sự giảm khối lượng phân tử xenlulô) trong quá trình nấu hoặc tẩy trắng.

Cần thận trọng khi đưa ra kết luận đối với độ bền của bột giấy chính xác từ các phép đo độ nhớt, trừ khi sự điều tra nghiên cứu trước đó đã phát hiện ra được mối quan hệ. Mối quan hệ trực tiếp giữa độ bền của bột giấy và độ nhớt không tìm thấy.

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

Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (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 etylendiamin (CED).

Phương pháp này chủ yếu được áp dụng cho bột giấy hóa học tẩy trắng hòa tan trong dung dịch CED, nhưng cũng có thể được áp dụng cho một số loại bột giấy mà có thể hòa tan hoàn toàn trong dung dịch CED.

Chú thích 1 Các kết quả có thể được sử dụng để đánh giá mức độ phân hủy xenlulô trong quá trình nấu hoặc tẩy trắng. Tuy nhiên, kết quả đạt được với các mẫu có chứa một lượng đáng kể các chất khác ngoài xenlulô phải được xem xét một cách thận trọng.

Chú thích 2 Chính xác nhất, cách tiến hành đo độ nhớt chỉ áp dụng cho phần polisaccarit của mẫu. Tuy nhiên phép đo độ nhớt có thể được sử dụng cho bột giấy hóa học chưa tẩy trắng có hàm lượng lignin nhỏ hơn 4 %, vì phần lớn các bột giấy này tan được trong dung dịch CED. Nhưng bột giấy hóa học không tẩy trắng có thể hòa tan trong dung dịch CED không có nghĩa là sẽ cho kết quả có giá trị. Tóm lại, kết quả độ nhớt của bột giấy có hàm lượng lignin lớn hơn 0,5 % không được chấp nhận cho mục đích yêu cầu kỹ thuật.

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 4360 : 2001 (ISO 7213 : 1981) Bột giấy - Lấy mẫu để thử nghiệm.

TCVN 4407 : 2001 (ISO 638 : 1978) Bột giấy - Xác định độ khô.

3. Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau.

3.1. Tốc độ trượt (shear rate), G

Gradient tốc độ của lớp chất lỏng song song với hướng chảy xung quanh mao dẫn, được xác định theo công thức sau:

$$G = \frac{4V}{r^3 t_f} \quad (2)$$

trong đó:

V là thể tích giữa hai vạch hiệu chuẩn 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

3.2. Tỷ số độ nhớt (viscosity ratio), ratio

(trước đây gọi là độ nhớt tương đối)

Tỷ số độ nhớt và η_0 của dung dịch polymer có nồng độ đã định và dung môi tương ứng tại cùng một nhiệt độ, tính theo công thức:

$$\text{ratio} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3)$$

Chú thích Tỷ số độ nhớt là giá trị số, không có thứ nguyên.

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

Tỷ số độ nhớt (3.2) trừ đi 1:

$$\frac{\eta}{c} = \frac{1}{c} \quad (4)$$

Chú thích Gia số độ nhớt tương đối là giá trị số, không có thứ nguyên.

3.4. Độ nhớt (viscosity number), VN

Tỷ số của gia số độ nhớt tương đối (3.3) và nồng độ polymer c , trong dung dịch, được tính bằng gam trên mililít:

$$VN = \frac{\eta}{c} \quad (5)$$

Chú thích Đơn vị tính là mililít trên gam.

3.5. Độ nhớt giới hạn (limiting viscosity number),

Giá trị giới hạn của chỉ số độ nhớt (3.4) tại nồng độ loãng vô cùng:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta}{c} \quad (6)$$

Chú thích 1 Đơn vị tính là mililít trên gam.

Chú thích 2 Trong tài liệu, thuật ngữ độ nhớt đặc trưng thường được sử dụng và bằng với chỉ số độ nhớt giới hạn. Không có hệ số chuyển đổi chung giữa chỉ số độ nhớt giới hạn tính bằng ml/g và các độ nhớt khác, được xác định bằng các phương pháp khác và tính bằng mPa.s (xem [7]).

4. 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 qui định ở 25 °C. Tính độ nhớt giới hạn theo công thức Martin (xem [9]) từ thời gian đo được và nồng độ đã biết của dung dịch.

5. Thuốc thử và vật liệu

Chỉ sử dụng hóa chất có cấp độ tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước đã được khử ion.

5.1. Dung dịch đồng etylendiamin (CED), $c(\text{ced}) = (1,00 \pm 0,02) \text{ mol/l}$, bão hòa với đồng (ii) hydroxit để thuận tiện, gọi là dung dịch CED.

Dung dịch có chứa 1,0 mol đồng và 2,0 mol etylendiamin trong một lít. dung dịch có bán sẵn trên thị trường hoặc được chuẩn bị và phân tích như mô tả ở phụ lục A.

Chú thích Dung dịch CED gây dị ứng cho da, tránh để da tiếp xúc với dung dịch và dung dịch etylendiamin. Etylendiamin dễ bay hơi, và tiếp xúc liên tục có thể dẫn đến những phản ứng gây dị ứng nghiêm trọng. Không được hút bằng miệng dung dịch đồng etylendiamin. Dung dịch CED cũng có hại cho môi trường, vì vậy nên có một quy trình phân hủy thích hợp trước khi thải ra ngoài.

5.2. Glyxerin, dung dịch ở trong nước, $c(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 65\%$ (theo khối lượng), có độ nhớt khoảng 10 mPa.s.

5.3. Axít nitric (HNO_3), pha loãng dung dịch để rửa các mảnh dây đồng (6.4).

5.4. Thuốc thử để hiệu chuẩn nhớt kế dạng mao dẫn với thiết bị ghi giờ tự động

Như qui định trong hướng dẫn của nhà sản xuất.

6. Thiết bị, dụng cụ và vật liệu

Sử dụng các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và các dụng cụ sau.

6.1. Nhớt kế dạng mao dẫn (6.1.1 và 6.1.2), mỗi loại đều có vỏ bọc chứa nước được nối với bể ổn nhiệt (6.3). Cần hai nhớt kế khác nhau do có sự khác nhau lớn giữa các độ nhớt của dung dịch thử và dung môi. Nhớt kế phù hợp được cho trong hình 1.

Chú thích Nhớt kế không có vỏ bọc chứa nước có thể được sử dụng nếu việc đo được tiến hành khi nhớt kế được nhúng ngập trong bể ổn nhiệt.

Nhớt kế dạng mao dẫn được trang bị một thiết bị ghi giờ tự động có thể được sử dụng nếu chúng phù hợp với tiêu chuẩn này và cho các kết quả tương tự.

Rửa sạch các nhớt kế bằng nước và axeton. Nếu có bất kỳ vật liệu nào còn sót lại sau khi rửa, rửa sạch lại bằng dung dịch rửa chứa axit sulfuric được dùng để sử dụng cho các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm. Ngâm riêng các ống dẫn qua đêm hoặc lâu hơn trong dung dịch rửa này để loại bỏ hết các vết bẩn. Sau khi rửa, đổ tất cả các dung dịch rửa ra khỏi ống, tráng kỹ lại với nước và axeton và để khô.

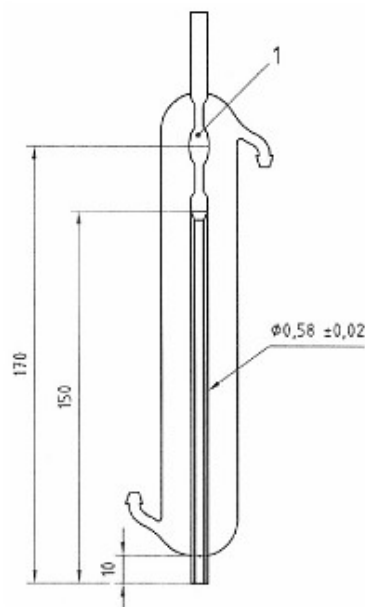
6.1.1. Nhớt kế dạng mao dẫn cho các mục đích hiệu chuẩn, với thời gian chảy sử dụng để hiệu chuẩn khoảng 40 s cho dung dịch CED 0,5 mol/l.

Chú thích Thời gian chảy cho nhớt kế của nước cất hoặc nước khử ion là khoảng 60 s.

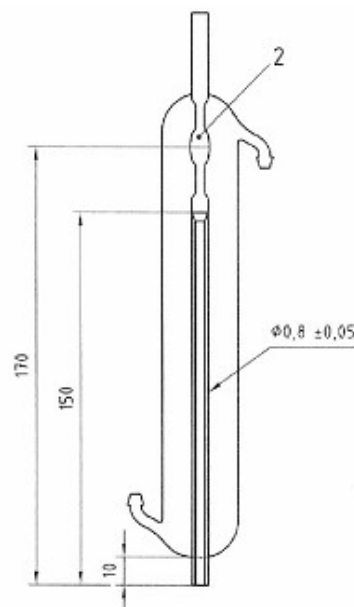
6.1.2. Nhớt kế dạng mao dẫn để xác định độ nhớt giới hạn ở tốc độ trượt không đổi, với thời gian chảy khoảng 100 s cho dung dịch $\eta_0 = 8,4$ và tốc độ trượt (xem 3.1) là $(200 \pm 30) \text{ s}^{-1}$.

Chú thích Dung dịch polymer có khối lượng phân tử tương đối cao thường là dung dịch phi Newton. Do độ nhớt của nó giảm khi tốc độ trượt (hoặc trong trường hợp này là tốc độ chảy) tăng. Để tránh sự phức tạp đó, tiêu chuẩn này qui định cho độ nhớt được xác định tại tốc độ trượt là $(200 \pm 30) \text{ s}^{-1}$. Các kích thước của nhớt kế được qui định (xem hình 1b), để thời gian chảy của dung dịch có độ nhớt 10 mPa.s là khoảng 90 s và tốc độ trượt lớn nhất (xem 3.1) ở trong khoảng $(200 \pm 30) \text{ s}^{-1}$.

Kích thước tính bằng milimét



a) Nhớt kế để hiệu chuẩn



b) Nhớt kế để xác định độ nhớt các dung dịch thử

Chú giải

1. thể tích 1,0 ml hoặc 2,0 ml
2. thể tích 1,0 ml

Hình 1 - Nhót kể dạng mao dẫn

6.2. Bình hòa tan, dung tích khoảng 52 ml, được thiết kế sao cho khi trong bình chứa 50 ml dung dịch thử nghiệm thì không khí còn lại phải được đẩy hết ra khỏi bình.

Có thể sử dụng bình làm bằng polyetylen có nắp vặn và vòng đệm cao su. Trong thực hành có một số loại bình cho phép người phân tích vừa đẩy không khí và đóng bình bằng nắp vặn trong cùng một thao tác. Không khí cũng có thể được đẩy ra bằng luồng khí nitơ.

Nếu bột giấy khó hòa tan, sử dụng bình có cạnh bằng.

6.3. Bể ổn nhiệt, có khả năng duy trì được nhiệt độ ở $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ phù hợp với bình hòa tan (6.2) và có bơm để lưu thông nước qua vỏ bọc của nhót kể (6.1.1 và 6.1.2).

6.4. Các mảnh dây đồng, đường kính khoảng 3 mm và dài khoảng 10 mm và 20 mm.

Làm sạch các mảnh dây đồng thường xuyên với axit nitric loãng, sau đó rửa thật sạch bằng nước cất hoặc nước khử ion và để khô.

6.5. Cân, chính xác đến $0,1\text{ mg}$.

6.6. Đồng hồ bấm giây, có khả năng đọc chính xác đến $0,1\text{ s}$.

6.7. Máy lắc hoặc máy khuấy từ, để làm tan mẫu thử.

7. Hiệu chuẩn nhót kể

7.1. Đưa nhiệt độ của các chất lỏng hiệu chuẩn khác nhau (xem dưới đây) đến 25°C và của nhót kể (6.1.1 và 6.1.2) đến $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

7.2. Sử dụng nhót kể như quy định trong 6.1.1 (xem hình 1a) làm nhót kể hiệu chuẩn để đo thời gian chảy, tính bằng giây, như mô tả ở 9.4, cho

a) nước cất hoặc nước loại ion, t_w ;

b) dung dịch glycerin (5.2), t_c ;

c) dung dịch CED $0,5\text{ mol/l}$, được chuẩn bị bằng cách trộn các thể tích bằng nhau của nước cất hoặc nước loại ion và dung dịch CED 1 mol/l (5.1), t_s .

Trong mỗi trường hợp, tiến hành ít nhất hai lần đo và tính giá trị trung bình.

Tỷ lệ thời gian chảy của dung dịch CED so với thời gian chảy của nước cất, t_s/t_w , nằm giữa khoảng 1,27 và 1,29.

7.3. Cũng theo cách như vậy, đo thời gian chảy của dung dịch glycerin (5.2) trong nhót kể để hiệu chuẩn (6.1.2) (xem hình 1b). Tính hệ số độ nhót f và hằng số độ nhót h theo công thức sau:

$$f = \frac{t_c}{t_v} \quad (7)$$

$$h = \frac{f}{t_s} \quad (8)$$

trong đó:

t_c là thời gian chảy của dung dịch glycerin trong nhót kể hiệu chuẩn (6.1.1) (xem hình 1a), tính bằng giây;

t_v là thời gian chảy của dung dịch glycerin trong nhót kể được hiệu chuẩn (6.1.2) (xem hình 1b), tính bằng giây;

t_s là thời gian chảy của dung dịch CED 0,5 mol/l trong nhớt kế hiệu chuẩn (6.1.1) (xem hình 1a), tính bằng giây.

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

7.4. Nếu sử dụng nhớt kế có thiết bị đo thời gian tự động, tiến hành hiệu chuẩn theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

8. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Nếu phép thử được tiến hành để đánh giá một lô bột giấy, việc lấy mẫu được tiến hành theo TCVN 4360 : 2001 (ISO 7213 : 1981). Nếu không, phải báo cáo nguồn gốc của mẫu và, nếu có thể, cả quy trình lấy mẫu được sử dụng.

Lấy một mẫu có khối lượng tương ứng với khoảng 10 g bột khô tuyệt đối. Kiểm tra bột giấy mẫu. Nếu bột giấy có các mảnh sống, dùng nhíp loại chúng ra hoặc ngâm mẫu vào nước và loại bỏ bằng cách sàng. Nếu loại được các mảnh sống khỏi mẫu, điều này phải được ghi trong báo cáo thử nghiệm. Nếu bột giấy không tan dễ dàng khi chuẩn bị dung dịch thử (xem 9.3), hòa tan mẫu trong nước trong một thiết bị phù hợp và xeo thành các tờ mỏng trong phễu Buechner. Để khô mẫu bột giấy hoặc các tờ mẫu đã được chuẩn bị ở nhiệt độ phòng qua đêm (việc để khô có thể được thực hiện ở một nhiệt độ cao hơn, nhưng không quá 60 °C bởi quá khô có thể làm cho độ nhớt thấp). Xé mẫu khô thành các mảnh nhỏ bằng tay có đeo găng tay, và sử dụng nhíp nếu thuận tiện. Không cắt mẫu khô hay sử dụng thiết bị cắt cơ khí bởi vì độ nhớt có thể bị giảm đi do quá trình cắt này.

9. Cách tiến hành

9.1. Chọn nồng độ của dung dịch

Nếu không biết khoảng giá trị độ nhớt giới hạn của mẫu, sử dụng dung dịch có nồng độ khoảng 125 mg/50 ml và 150 mg/50 ml. Nếu độ nhớt giới hạn đạt được không nằm trong phạm vi nồng độ cho trong bảng 1, thì điều chỉnh nồng độ cho phù hợp.

Bảng 1 - Nồng độ c sử dụng như là hàm số của độ nhớt giới hạn [η] sẽ được đo

Độ nhớt giới hạn, [η] ml/g	Lượng mẫu mg/50 ml	Nồng độ, c g/ml
< 400	250	0,005
400 đến 650	250	0,005
651 đến 850	200	0,004
851 đến 1 100	150	0,003
1 101 đến 1 400	120	0,002 4

Đối với các mẫu có độ nhớt giới hạn rất cao, tỷ lệ độ nhớt phụ thuộc đáng kể vào tốc độ trượt. Nếu tốc độ trượt 200 s⁻¹ đạt được trong nhớt kế, cần phải sử dụng nồng độ bột giấy được chọn sao cho các phép đo được tiến hành chính xác ở cùng tỷ số độ nhớt. Đối với các bột giấy có độ nhớt giới hạn nhỏ hơn 1100 ml/g, tốc độ trượt (200 ± 30) s⁻¹ và giá trị [η] x c là 3,0 ± 0,4 được cho phép vì sai số trong kết quả sẽ không quá 2 %. Đối với các bột giấy có độ nhớt giới hạn lớn hơn 1 100 ml/g, sai số có thể lớn hơn đáng kể nếu các dung sai này cho phép. Vì vậy, để xác định chính xác ở các độ nhớt cao này, cần phải chọn nồng độ bột giấy sao cho tích của [η] x c đạt mức càng gần đến 3,0 càng tốt và không có trường hợp nào ở ngoài phạm vi của 3,0 ± 0,1. Nếu không biết khoảng giá trị độ nhớt của mẫu, thì việc xác định mang tính chất thăm dò sẽ được tiến hành đầu tiên để đảm bảo nồng độ chính xác sẽ được lựa chọn.

9.2. Cân mẫu thử

Cân khối lượng đã chọn của mẫu thử chính xác đến 0,5 mg và cho vào bình hòa tan (6.2). Đồng thời cân mẫu thử để xác định hàm lượng chất khô theo TCVN 4407 : 2001 (ISO 638 : 1978) hoặc bất kỳ phương pháp nào khác để xác định hàm lượng chất khô mà cho được kết quả tương tự.

Phải đảm bảo sao cho mẫu thử được lấy là đại diện của mẫu nhận được.

Tiến hành xác định hai mẫu song song.

9.3. Chuẩn bị dung dịch thử

Dùng pipet, cho 25,0 ml nước cất hoặc nước đã khử ion vào mẫu thử, cùng với 5 đến 10 mảnh dây đồng (6.4) nếu sử dụng máy lắc (xem 6.7) hoặc que khuấy nếu sử dụng máy khuấy từ. Đóng nắp bình, và lắc hoặc trộn cho đến khi mẫu tan hoàn toàn.

Cho thêm 25,0 ml dung dịch CED (5.1) và đẩy hết không khí trong bình ra. Đóng nắp bình lại, và lắc hoặc khuấy lần nữa trong máy lắc hoặc máy khuấy từ cho đến khi mẫu thử hoàn toàn phân tán.

Bột giấy được xử lý kiềm lạnh và bột giấy chưa tẩy trắng có độ nhớt cao, nên nhiều khi khó hòa tan. Trong trường hợp này, để hòa tan bột giấy, đầu tiên tiến hành hòa tan bột giấy trong một dung dịch CED nồng độ thấp. Để làm điều đó, tiến hành như sau: cho bột giấy vào 25 ml nước cất hoặc nước khử ion, cho thêm 5 ml dung dịch CED (5.1) và lắc. Cho tiếp 5 ml dung dịch CED và lại lắc, cho thêm tiếp tục đến khi tổng thể tích của dung dịch CED cho thêm là 25,0 ml.

Không lắc hoặc khuấy nhiều hơn mức cần thiết. Khi bột giấy đã hòa tan, ngâm bình trong bể ổn nhiệt (6.3) cho đến khi đạt được nhiệt độ (25 ± 0,1) °C.

Do oxy có tác động đến sự phân hủy của xenlulô trong dung dịch CED, tiến hành cẩn thận để tránh sự tiếp xúc giữa không khí và xenlulô trong dung dịch CED. Điều này có thể thực hiện bằng cách dùng bình hòa tan bằng polyetylen có nắp vặn.

9.4. Xác định thời gian chảy

Bằng cách hút, đưa vào nhót kế một lượng vừa đủ dung dịch thử đã được chuẩn bị theo 9.3. Cho dung dịch chảy ra tự do, không ngăn cản. Khi mặt cong của chất lỏng chạm vạch trên nhót kế thì khởi động đồng hồ bấm giây (6.6) và đo thời gian chảy đến vạch dưới (thời gian chảy của dung dịch), chính xác đến 0,2 s.

Tiến hành phép đo ít nhất hai lần, sự sai lệch của kết quả phải ở trong khoảng 0,5 %. Tính giá trị trung bình.

10. Tính toán kết quả

10.1. Tỷ số độ nhớt

Tỷ số độ nhớt $ratio$ (/ o) được tính theo công thức

$$ratio = \frac{h}{t} \quad (9)$$

trong đó:

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

h là hằng số của nhót kế, được xác định theo qui định ở 7.3, tính bằng số đảo của giây.

10.2. Độ nhớt giới hạn

Sử dụng giá trị của tỷ số độ nhớt được tính ở 10.1, tra bảng trong phụ lục B, nhận được giá trị của $[\eta] \times c$. Tính độ nhớt giới hạn, $[\eta]$, chính xác đến 1 ml/g.

Các giá trị trong phụ lục B được tính theo công thức Martin^[9]: