

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
60450**

Première édition
First edition
1974-01

**Mesure du degré de polymérisation moyen
viscosimétrique de papiers neufs et vieillis
à usage électrique**

**Measurement of the average viscometric
degree of polymerization of new and aged
electrical papers**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 60450: 1974

Numéros des publications

Depuis le 1er janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI*
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement
(Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEI).

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates
(On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV).

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

60450

Première édition
First edition
1974-01

**Mesure du degré de polymérisation moyen
viscosimétrique de papiers neufs et vieillis
à usage électrique**

**Measurement of the average viscometric
degree of polymerization of new and aged
electrical papers**

© IEC 1974 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

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 l'éditeur.

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 the publisher.

International Electrotechnical Commission
Telefax: +41 22 919 0300

3, rue de Varembé Geneva, Switzerland
e-mail: inmail@iec.ch IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

N

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
PRÉAMBULE	4
PRÉFACE	4
INTRODUCTION	6
Articles	
1. Objet de la spécification	6
2. Domaine d'application	6
3. Principe	8
4. Solution de cupriéthylène-diamine	8
5. Appareillage	10
6. Préparation de l'échantillon de papier	10
7. Mode opératoire	12
8. Expression des résultats	14
9. Contrôle de la validité des résultats	16
10. Procès-verbal d'essai	18
ANNEXE A — Préparation de la solution de cupriéthylène-diamine	20
ANNEXE B — Détermination du rapport c_{ED}/c_{Cu} de la solution de cupriéthylène-diamine	24
ANNEXE C — Valeurs numériques du produit $[\eta] \cdot c$ en fonction de η_s , calculées d'après la formule de Martin ($k = 0,14$)	26
ANNEXE D — Exemple de répartition des valeurs du degré de polymérisation de papiers neufs destinés à l'isolation des transformateurs	27



CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
INTRODUCTION	7
Clause	
1. Object of specification	7
2. Field of application	7
3. Principle	9
4. Cupriethylene-diamine solution	9
5. Apparatus	11
6. Preparation of paper sample	11
7. Experimental procedure	13
8. Calculations	15
9. Validity of results	17
10. Test report	19
APPENDIX A — Preparation of the cupriethylene-diamine solution	21
APPENDIX B — Checking the ratio c_{ED}/c_{Cu} of the cupriethylene-diamine solution	25
APPENDIX C — Numerical values of the product $[\eta] \cdot c$ as a function of η_s according to Martin's formula ($k = 0.14$)	26
APPENDIX D — Example of distribution of the values of the degree of polymerization of new papers intended for the insulation of transformers	27

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**MESURE DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION MOYEN VISCOSIMÉTRIQUE
DE PAPIERS NEUFS ET VIEILLIS À USAGE ÉLECTRIQUE**

PRÉAMBULE

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

PRÉFACE

La présente recommandation a été établie par le Sous-Comité 15A: Essais de courte durée, du Comité d'Etudes N° 15 de la CEI: Matériaux isolants.

Un premier projet, basé sur un document établi par le Comité d'Etudes N° 15 de la C.I.G.R.E., fut discuté lors de la réunion tenue à Washington en 1970. A la suite de cette réunion, un projet définitif, document 15A(Bureau Central)15, fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en mars 1971.

Conformément à une demande de la C.I.G.R.E., une modification, document 15A(Bureau Central)22, fut soumise à l'approbation des Comités nationaux suivant la Procédure des Deux Mois en janvier 1973.

Les pays suivants se sont prononcés explicitement en faveur de la publication:

Afrique du Sud (République d')	Italie
Allemagne	Japon
Australie	Norvège
Autriche	Portugal
Belgique	Roumanie
Canada	Royaume-Uni
Danemark	Suède
Etats-Unis d'Amérique	Suisse
Finlande	Tchécoslovaquie
France	Turquie
Hongrie	Union des Républiques Socialistes Soviétiques
Israël	Yougoslavie

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**MEASUREMENT OF THE AVERAGE VISCOMETRIC DEGREE
OF POLYMERIZATION OF NEW AND AGED ELECTRICAL PAPERS**

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendations and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

PREFACE

This recommendation has been prepared by Sub-Committee 15A, Short-time Tests, of IEC Technical Committee No. 15, Insulating Materials.

A first draft, based on a document prepared by C.I.G.R.E. Study Committee No. 15, was discussed at the meeting held in Washington in 1970. As a result of this meeting, a final draft, document 15A(Central Office)15, was submitted to the National Committees for approval under the Six Months' Rule in March 1971.

In accordance with a request of C.I.G.R.E., an amendment, document 15A(Central Office)22, was submitted to the National Committees for approval under the Two Months' Procedure in January 1973.

The following countries voted explicitly in favour of publication:

Australia	Italy
Austria	Norway
Belgium	Portugal
Canada	Romania
Czechoslovakia	South Africa (Republic of)
Denmark	Sweden
Finland	Switzerland
France	Turkey
Germany	Union of Soviet Socialist Republics
Hungary	United Kingdom
Israel	United States of America
Japan	Yugoslavia

MESURE DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION MOYEN VISCOSIMÉTRIQUE DE PAPIERS NEUFS ET VIEILLIS À USAGE ÉLECTRIQUE

INTRODUCTION

Cette spécification a été établie à la suite de travaux réalisés par le Groupe de Travail « Papier-Huile » du Comité d'Etudes « Huiles isolantes » de la C.I.G.R.E., en prenant pour base le mode opératoire décrit dans la spécification française AFNOR NF T 12 005.

Les divers détails du mode opératoire qui figurent ci-après doivent être respectés lorsqu'on désire obtenir des valeurs du degré de polymérisation reproductibles d'un laboratoire à l'autre. Si la dissolution n'est pas satisfaisante après la durée préférentielle fixée à 2 h, celle-ci peut être prolongée jusqu'à 18 h, au maximum.

Les risques de dégradation entraînés par cette prolongation sont faibles pour un papier vieilli.

1. Objet de la spécification

La présente spécification a pour objet la détermination conventionnelle du degré de polymérisation moyen viscosimétrique (l'abréviation: $\overline{DP}_v$) de papiers, neufs ou vieillis, utilisés pour l'isolation de matériel électrique. Cette détermination s'effectue à partir de la mesure de la viscosité intrinsèque d'une solution du papier dans un solvant approprié.

Le degré de polymérisation (ou de condensation) est le nombre de monomères anhydre β glucose $C_6H_{10}O_5$ dans la molécule de cellulose considérée.

Dans un échantillon de papier, toutes les molécules de cellulose n'ont pas le même degré de polymérisation et le degré de polymérisation moyen viscosimétrique $\overline{DP}_v$ déterminé en suivant les prescriptions de la spécification n'est pas nécessairement le même que celui qui peut être obtenu par les méthodes osmotiques ou d'ultracentrifugation, par exemple.

2. Domaine d'application

Cette spécification est applicable à tous les papiers à base de cellulose « pure » utilisés pour la fabrication de transformateurs, câbles ou condensateurs. Elle s'applique aux papiers neufs ou vieillis. A titre d'information, l'annexe D donne un exemple de répartition statistique des valeurs de $\overline{DP}_v$ de papiers neufs destinés à l'isolation des transformateurs, ainsi que des informations concernant les papiers utilisés dans les câbles et les condensateurs. Néanmoins, lors de l'évaluation de l'état de dégradation de papiers vieillis, il est toujours préférable de prendre comme référence la valeur du $\overline{DP}_v$ d'un papier neuf d'origine identique, le $\overline{DP}_v$ des papiers neufs étant fonction de leur densité et du procédé adopté pour leur fabrication.

La spécification peut être également appliquée pour la détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de papiers modifiés chimiquement, si ceux-ci se dissolvent complètement dans le solvant sélectionné. Mais on ne doit l'utiliser qu'avec circonspection dans le cas des papiers chargés.

MEASUREMENT OF THE AVERAGE VISCOMETRIC DEGREE OF POLYMERIZATION OF NEW AND AGED ELECTRICAL PAPERS

INTRODUCTION

This specification has been prepared as the result of work carried out by the Working Group "Paper-Oil" of C.I.G.R.E. Study Committee "Insulating Oils". It is based on the experimental procedure described in the French Specification AFNOR NF T 12 005.

To obtain values of the degree of polymerization which are reproducible in different laboratories, the requirements of the present test procedure shall be observed in all respects. However, it may be found that the sample is not satisfactorily dissolved after the preferred solution time of 2 h, in such a case this time may be increased up to a maximum of 18 h.

For a sample of aged paper, there is little risk that this increase of solution time will cause further significant degradation.

1. Object of specification

This specification describes a standard method for determining the average viscometric degree of polymerization (abbreviated $\overline{DP}_v$) of new or aged electrical papers. The determination is made by measuring the intrinsic viscosity of a solution of the paper in an appropriate solvent.

The degree of polymerization (or the degree of condensation) of a particular cellulose molecule is the number of anhydrous- β -glucose monomers, $C_6H_{10}O_5$, in the cellulose molecule.

Within a sample of paper, 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 ultracentrifuging methods.

2. Field of application

This specification may be applied to all papers made from "pure" (unmodified) cellulose, as used in transformer, cable or capacitor manufacture. It applies to new or aged papers. For information, Appendix D shows an example of statistical distribution of DP_v values for new papers intended for the insulation of transformers, together with information relative to cable and capacitor papers. Nevertheless, when evaluating the decomposition stage of aged papers, care should always be taken to use, as a reference, the DP_v value of a new paper of the very same origin, DP_v of new papers being a function of their specific gravity and of their manufacturing process.

The methods described can also be used for the determination of the intrinsic viscosity of solutions of chemically modified papers, provided that these dissolve completely in the selected solvent. The method described shall be used with caution when it is applied to loaded papers.

3. Principe

La méthode consiste à mesurer la viscosité spécifique* d'une solution de papier dans la cupriéthylène-diamine. De cette mesure on déduit la viscosité intrinsèque de la solution, à partir de laquelle on calcule facilement le degré de polymérisation.

La viscosité spécifique η_s est définie par la relation:

$$\eta_s = \frac{\text{viscosité de la solution de papier} - \text{viscosité du solvant}}{\text{viscosité du solvant}}$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ par:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_s}{c} \right]$$

dans laquelle c est la concentration de la solution.

Le degré de polymérisation moyen viscosimétrique $\overline{DP}_v$ (quotient de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique par la masse moléculaire du motif de polymérisation) est lié à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par la relation:

$$[\eta] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha$$

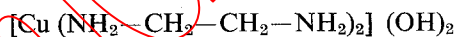
K et α étant des coefficients caractéristiques du système polymère-solvant (papier, cupriéthylène-diamine) et du motif de polymérisation.

Le calcul de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à partir de la viscosité spécifique η_s de la solution et de sa concentration c s'effectue par la formule empirique liant les trois grandeurs, telle qu'elle a été donnée par Martin:

$$\eta_s = [\eta] \cdot c \cdot 10^{k \cdot [\eta] \cdot c}$$

4. Solution de cupriéthylène-diamine

La formule attribuée à la cupriéthylène-diamine (CED):



implique un rapport molaire de la concentration d'éthylène diamine à la concentration de cuivre,

$$\frac{c_{\text{ED}}}{c_{\text{Cu}}} = 2$$

La solution de cupriéthylène-diamine peut être d'origine commerciale; sa concentration d'origine est égale à 1,5 molécule-gramme de cupriéthylène-diamine par litre; elle peut être conservée un an à l'abri de la lumière; elle est alors diluée à 1 M (1 molécule-gramme de cupriéthylène-diamine par litre) au moment de son utilisation, soit fabriquée directement en concentration 1 M selon le mode opératoire décrit à l'annexe A.

La conservation de la solution 1 M est limitée dans le temps. On doit contrôler aussi souvent que nécessaire la stabilité de cette solution par:

- la vérification du rapport $\frac{c_{\text{ED}}}{c_{\text{Cu}}}$ qui doit être égal à $2,0 \pm 0,1$. Cette vérification s'effectue suivant la méthode décrite à l'annexe B;
- la vérification d'une absence de précipité. La solution doit être filtrée ou décantée chaque fois qu'elle présente un dépôt solide.

* Les solutions de cellulose sont des fluides non newtoniens et leur viscosité a les caractéristiques d'une « viscosité de structure »: la viscosité décroît quand la vitesse d'écoulement augmente. Cependant, la viscosité des solutions diluées varie peu avec le gradient du module de la vitesse. En toute rigueur, la précision des résultats ne peut être assurée qu'en observant les conditions expérimentales définies dans cette norme; gradient maximal du module de la vitesse: 300 à 500 s⁻¹.