

---

---

**Plastiques — Analyse calorimétrique  
différentielle (DSC) —**

**Partie 7:  
Détermination de la cinétique de  
cristallisation**

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —  
Part 7: Determination of crystallization kinetics*  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 11357-7:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015>



**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 11357-7:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2015, Publié en Suisse

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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401  
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland  
Tel. +41 22 749 01 11  
Fax +41 22 749 09 47  
copyright@iso.org  
www.iso.org

## Sommaire

Page

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Avant-propos</b> .....   | <b>v</b>  |
| <b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> <b>Références normatives</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>4</b> <b>Principe</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>5</b> <b>Appareillage et matériaux</b> .....   | <b>2</b>  |
| <b>6</b> <b>Éprouvettes</b> .....   | <b>2</b>  |
| <b>7</b> <b>Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes</b> .....                             | <b>2</b>  |
| <b>8</b> <b>Étalonnage</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>9</b> <b>Mode opératoire</b> .....   | <b>2</b>  |
| 9.1    Généralités.....   | 2         |
| 9.2    Chargement de l'éprouvette dans le creuset.....  | 3         |
| 9.3    Mise en place des creusets dans l'appareil.....  | 3         |
| 9.4    Fusion du polymère.....  | 3         |
| 9.5    Cristallisation isotherme.....   | 3         |
| 9.6    Cristallisation non isotherme.....   | 5         |
| <b>10</b> <b>Expression des résultats</b> .....   | <b>5</b>  |
| 10.1    Généralités.....  | 5         |
| 10.2    Méthode de détermination de la cinétique de cristallisation.....                                | 5         |
| 10.2.1    Cristallisation isotherme.....  | 5         |
| 10.2.2    Cristallisation non isotherme.....  | 7         |
| <b>11</b> <b>Fidélité</b> .....   | <b>8</b>  |
| <b>12</b> <b>Rapport d'essai</b> .....  | <b>8</b>  |
| <b>Annexe A (informative) Équations relatives à la cinétique de cristallisation des polymères</b> ..... | <b>9</b>  |
| <b>Bibliographie</b> .....  | <b>11</b> |

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-adcc-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015).

Le comité responsable de ce document est l'ISO/TC 61, *Plastiques*, Sous-comité SC 5, *Propriétés physico-chimiques*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 11357-7:2002), qui a fait l'objet d'une révision technique avec les modifications suivantes:

- a) révision des valeurs à enregistrer pour la cristallisation isotherme, addition (10.2.1) du temps de début de l'étape isotherme ( $t = 0$ ) et révision de la [Figure 2](#) à la [Figure 6](#) en conséquence;
- b) correction des Formules (A.1) et (A.2);
- c) les références datées sont remplacées par des références non datées.

ISO 11357 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC)*:

- *Partie 1: Principes généraux*
- *Partie 2: Détermination de la température de transition vitreuse*
- *Partie 3: Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation*
- *Partie 4: Détermination de la capacité thermique massique*
- *Partie 5: Détermination des températures et temps caractéristiques de la courbe de réaction, de l'enthalpie de réaction et du degré de transformation*
- *Partie 6: Détermination du temps d'induction à l'oxydation*

— *Partie 7: Détermination de la cinétique de cristallisation*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 11357-7:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 11357-7:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7fd/iso-11357-7-2015>

# Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

## Partie 7:

# Détermination de la cinétique de cristallisation

## 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 11357 spécifie deux méthodes (isotherme et non isotherme), permettant d'étudier la cinétique de cristallisation de polymères semi-cristallins en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Elle s'applique uniquement aux polymères fondus.

NOTE Ces méthodes ne sont pas appropriées si la structure moléculaire du polymère est modifiée pendant l'essai.

## 2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de manière normative dans le présent document et sont indispensables pour son application. 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).

ISO 472, *Plastiques — Vocabulaire* [ISO 11357-7:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-31d5a59d7d36-iso-472)

ISO 11357-1, *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 1: Principes généraux* <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-31d5a59d7d36-iso-11357-1>

ISO 11357-3, *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 3: Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation*

## 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 472, l'ISO 11357-1 et l'ISO 11357-3 ainsi que les suivants s'appliquent.

### 3.1

#### cinétique de cristallisation

description de la vitesse de cristallisation d'un matériau en tenant compte des effets de variables telles que le temps, la température, la pression, la contrainte et la structure moléculaire

Note 1 à l'article: Ces facteurs, mais aussi tout additif, charge ou contaminant, peuvent modifier la cristallinité du polymère à la fin de la cristallisation.

### 3.2

#### cristallinité relative

$\alpha$

rapport de la cristallinité à un instant donné ou à une température donnée à la cristallinité à la fin de la cristallisation

Note 1 à l'article: La cristallinité relative peut être exprimée comme un rapport ou bien comme un pourcentage si elle est multipliée par 100.

Note 2 à l'article: Dans une analyse calorimétrique différentielle, la cristallinité relative peut être déterminée comme le rapport de l'aire partielle du pic de cristallisation, à chaque instant ou à chaque température, à l'aire totale du pic.

## **4 Principe**

Le principe est spécifié dans l'ISO 11357-1.

## **5 Appareillage et matériaux**

**5.1 Calorimètre différentiel à balayage** selon l'ISO 11357-1.

**5.2 Creusets** selon l'ISO 11357-1.

Il peut être nécessaire de vérifier que le métal de ces creusets ne modifie pas la cinétique de cristallisation du polymère.

**5.3 Balance** selon l'ISO 11357-1.

**5.4 Matériaux d'étalonnage** selon l'ISO 11357-1.

**5.5 Gaz de purge** selon l'ISO 11357-1.

## **6 Éprouvettes**

Les éprouvettes doivent être comme spécifiées dans l'ISO 11357-1.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/97b15b54-b2b8-4a69-aded-a31d3a59d7f8/iso-11357-7-2015>

## **7 Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes**

Les conditions d'essai et le conditionnement des éprouvettes doivent être comme spécifiées dans l'ISO 11357-1.

## **8 Étalonnage**

L'étalonnage doit être effectué conformément à l'ISO 11357-1.

En modes de chauffage et de refroidissement, la linéarité de l'échelle de température doit être vérifiée en utilisant des matériaux ne subissant pas de surfusion. L'utilisation de la transition liquide-liquide de cristaux liquides ou l'utilisation de 4,4'-azoxyanisole est recommandée.

## **9 Mode opératoire**

### **9.1 Généralités**

La cinétique de cristallisation des polymères peut être étudiée en mode isotherme ou non isotherme.



La cristallinité relative est donnée par le rapport de l'enthalpie partielle de cristallisation, à chaque instant ou à chaque température, à l'enthalpie totale de cristallisation  $\Delta H_c$ , comme indiqué dans la Formule (1):

$$\alpha_{t \text{ ou } T} = \Delta H_{t \text{ ou } T} / \Delta H_c \quad (1)$$

où

$\alpha_t$  et  $\Delta H_t$  représentent l'enthalpie relative et l'enthalpie de cristallisation à un instant donné en mode isotherme;

$\alpha_T$  et  $\Delta H_T$  représentent l'enthalpie relative et l'enthalpie de cristallisation à une température donnée en mode non isotherme.

## 9.2 Chargement de l'éprouvette dans le creuset

Le chargement de l'éprouvette doit être effectué comme spécifié dans l'ISO 11357-1.

Pour éviter un échauffement spontané, la masse de l'éprouvette doit être choisie en se fondant sur la chaleur dégagée par la cristallisation du matériau. Lorsque les mesurages ont pour objet de comparer différentes qualités d'un polymère, maintenir la masse constante à  $\pm 0,5$  mg.

## 9.3 Mise en place des creusets dans l'appareil

Les creusets doivent être insérés dans l'appareil comme spécifié dans l'ISO 11357-1.

## 9.4 Fusion du polymère (standards.iteh.ai)

Avant la cristallisation isotherme ou non isotherme, tous les éléments cristallins de l'échantillon susceptibles de modifier la cinétique de cristallisation doivent être complètement fondus.

Cela est généralement effectué par chauffage à une vitesse de 10 K/min ou de 20 K/min jusqu'à une température supérieure d'environ 30 K à la température finale de fusion extrapolée, suivi d'un maintien à cette température pendant 3 min à 5 min.

NOTE Des essais préliminaires peuvent être réalisés pour optimiser ces conditions et prévenir toute modification de la structure moléculaire du polymère durant cette étape.

## 9.5 Cristallisation isotherme

À la fin de l'étape de fusion, refroidir l'éprouvette aussi rapidement que possible à la température choisie pour laquelle la cristallisation isotherme doit être mesurée.

Une représentation schématique d'un cycle de cristallisation isotherme est montrée à la [Figure 2](#).

Le temps  $t_0$  auquel la cristallisation débute correspond au début de l'étape isotherme.

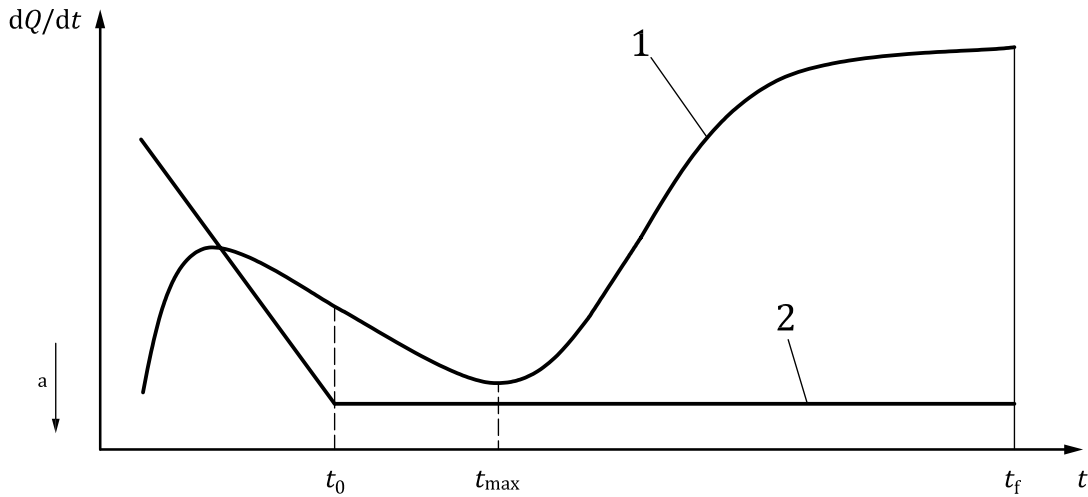
La cristallisation isotherme débute au temps de cristallisation initiale,  $t_i$ , qui est le point d'intersection de la pente de la courbe avant le pic de cristallisation avec la ligne de base obtenue par interpolation entre le début et la fin du pic.

Le temps  $t_f$  auquel l'étape isotherme prend fin, c'est-à-dire le temps nécessaire pour obtenir une courbe de cristallisation complète, dépend de la vitesse de cristallisation. En l'absence de clarté de la courbe DSC, il doit fixer à cinq fois le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale de cristallisation  $t_{\max}$ .

Effectuer au moins trois cycles à différentes températures.

Les températures isothermes sont limitées par les spécifications de l'appareil et les données doivent être rejetées lorsque la cristallisation débute pendant le refroidissement (voir [Figure 1](#)).

NOTE Les facteurs limitant de l'appareil peuvent être par exemple une inertie thermique élevée ou des capacités de refroidissement insuffisantes.



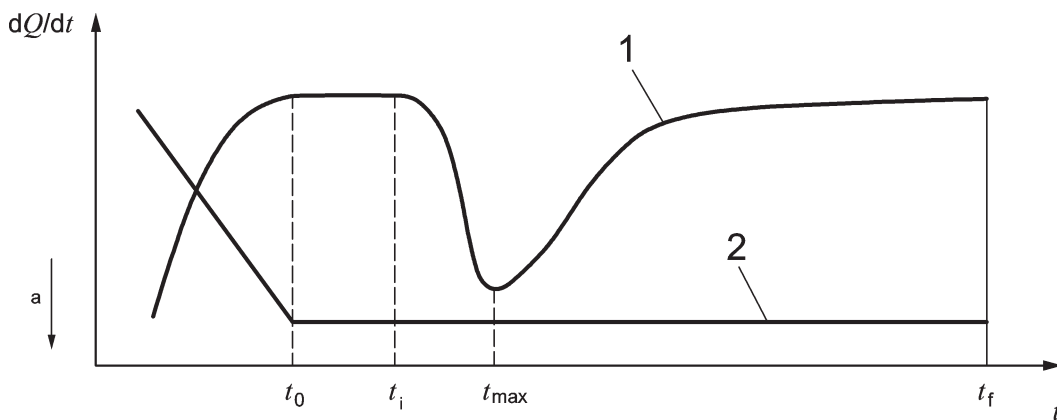
**Légende**

- 1 signal DSC
- 2 courbe de température
- $dQ/dt$  flux thermique
- $t$  temps
- a sens exothermique

iTech STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 11357-7:2015

**Figure 1 — Cycle isotherme non satisfaisant: cristallisation débutée avant atteinte de la température isotherme**



**Légende**

- 1 signal DSC
- 2 courbe de température
- $dQ/dt$  flux thermique
- $t$  temps
- a sens exothermique

**Figure 2 — Cycle isotherme satisfaisant**

## 9.6 Cristallisation non isotherme

À la fin de l'étape de fusion, refroidir l'éprouvette à la vitesse de refroidissement constante choisie jusqu'à une température inférieure d'au moins 10 K à 20 K à la température finale de cristallisation.

Effectuer au moins trois cycles à différentes vitesses de refroidissement.

NOTE Il est recommandé d'utiliser des vitesses de refroidissement proches de la vitesse maximale à laquelle l'appareil est capable de maintenir une vitesse linéaire sur toute la plage de température de refroidissement.

## 10 Expression des résultats

### 10.1 Généralités

Voir également l'ISO 11357-3.

NOTE Les valeurs calculées en [10.2.1](#) et [10.2.2](#) peuvent être utilisées pour comparer différents polymères.

L'étude de la cinétique de cristallisation des polymères évolue encore et il existe de nombreux modèles pour décrire la cinétique. Les références bibliographiques doivent être utilisées pour la détermination réelle de la cinétique (voir l'[Annexe A](#)).

### 10.2 Méthode de détermination de la cinétique de cristallisation

#### 10.2.1 Cristallisation isotherme

Pour chaque cycle à une température isotherme spécifique, déterminer la variation de  $\alpha$  en fonction du temps ( $\alpha_t$ ) et enregistrer les valeurs suivantes (voir [Figure 3](#) et [Figure 4](#)):

- |   |                     |
|---|---------------------|
| — le temps de début de l'étape isotherme  | $t_0$               |
| — le temps de cristallisation initiale  | $t_i$               |
| — le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale de cristallisation<br>(mesuré au sommet du pic de cristallisation) | $t_{\max}$          |
| — la cristallinité relative à $t_{\max}$  | $\alpha_{t_{\max}}$ |
| — le temps nécessaire pour atteindre une cristallinité relative de 0,5  | $t_{0,5}$           |
| — l'enthalpie de cristallisation  | $\Delta H_c$        |
| — le temps à la fin de l'isotherme  | $t_f$               |