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

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

*Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) —
Part 7: Determination of crystallization kinetics*

[ISO 11357-7:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f87731d8-ca26-4e9e-91d9-006ff1479b63/iso-11357-7-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f87731d8-ca26-4e9e-91d9-006ff1479b63/iso-11357-7-2022>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11357-7:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f87731d8-ca26-4e9e-91d9-006ff1479b63/iso-11357-7-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f87731d8-ca26-4e9e-91d9-006ff1479b63/iso-11357-7-2022>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2022

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Appareillage et matériaux	2
6 Éprouvettes	2
7 Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes	2
8 Étalonnage	2
8.1 Étalonnage en mode de chauffage	2
8.2 Symétrie de l'échelle de température	3
9 Mode opératoire	3
9.1 Généralités	3
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
10 Expression des résultats	5
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
11 Fidélité	9
12 Rapport d'essai	9
Annexe A (informative) Formules relatives à la cinétique de cristallisation des polymères	10
Bibliographie	12

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).

L'attention est attirée 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).

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 nature volontaire des normes, 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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques* en collaboration avec le comité technique CEN/TC 249, *Plastiques*, du Comité européen de normalisation (CEN) conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 11357-7:2015), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- une indication des substances appropriées pour vérifier la symétrie de l'échelle de température a été ajoutée;
- le mode opératoire de détermination de la température de départ de cristallisation isotherme a été corrigé;
- une approche concernant la dépendance à la température de la constante de vitesse de l'équation de Nakamura a été ajoutée.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 11357 se trouve sur le site web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) —

Partie 7: Détermination de la cinétique de cristallisation

1 Domaine d'application

Le présent document 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).

Il 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 sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. 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 11357-1, *Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 1: Principes généraux*

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.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

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

α

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 comme 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 matériau 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 en mode de chauffage**, selon l'ISO 11357-1.

5.5 **Substances pour vérifier la symétrie de l'échelle de température**

Des substances appropriées présentant une surfusion basse et définie doivent être sélectionnées^{[1],[2]}.

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

6 Éprouvettes

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

7 Conditions d'essai et conditionnement des éprouvettes

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

8 Étalonnage

8.1 **Étalonnage en mode de chauffage**

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

8.2 Symétrie de l'échelle de température

La symétrie de l'échelle de température en modes de chauffage et de refroidissement doit être vérifiée en utilisant les matériaux spécifiés en [5.5](#).

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, ΔH_c , comme indiqué dans la [Formule \(1\)](#):

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

où

$\alpha_{t \text{ ou } T}$ représente la cristallinité relative à un instant donné, t , en mode isotherme ou bien à une température donnée, T , en mode non isotherme;

$\Delta H_{t \text{ ou } T}$ représente l'enthalpie de cristallisation à un instant donné, t , en mode isotherme ou bien à une température donnée, T , en mode non isotherme;

ΔH_c est l'enthalpie totale mesurée à la fin de la cristallisation.

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

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 température choisie est atteinte, correspond au début de l'étape isotherme.

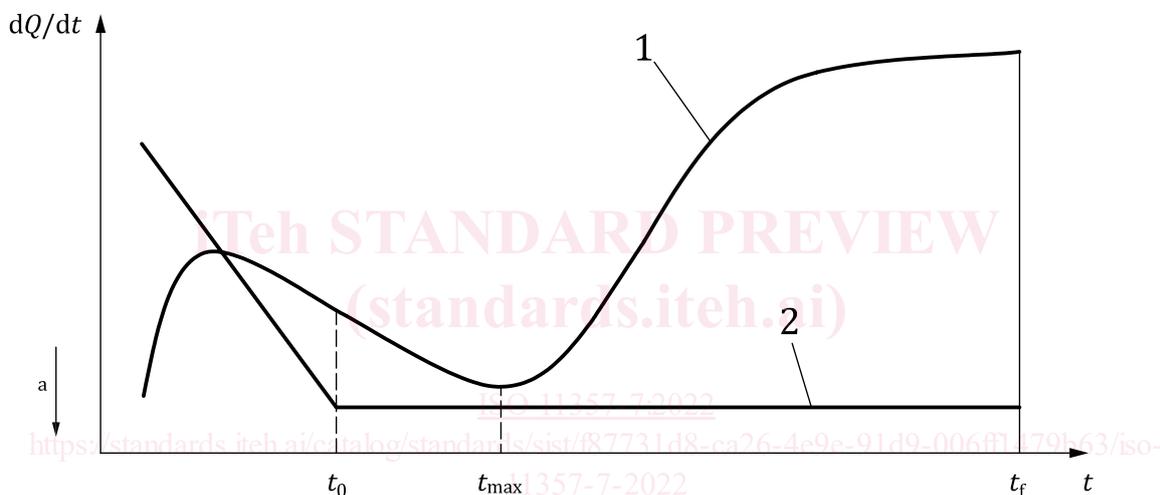
La cristallisation isotherme débute au temps de cristallisation initiale, t_i , qui correspond à la première déviation de la courbe DSC par rapport à la ligne de base extrapolée obtenue par interpolation entre le début et la fin du pic.

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 être fixé 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](#)).

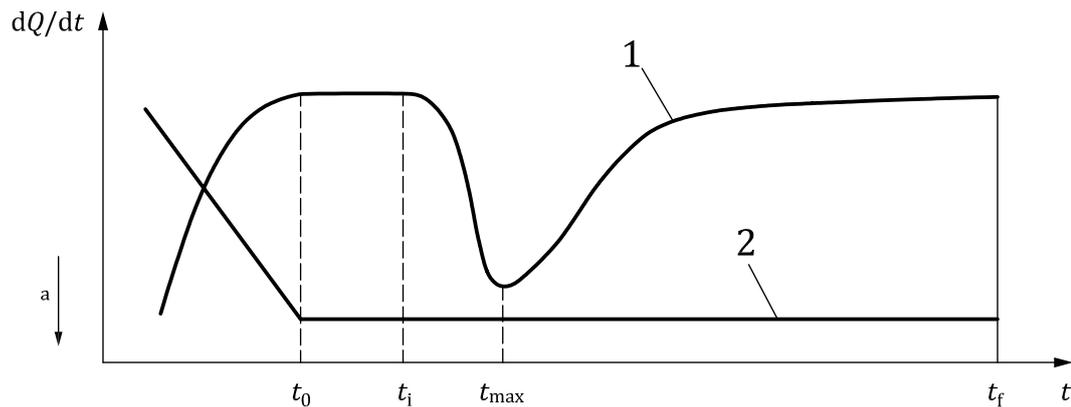
NOTE Les facteurs limitants de l'appareil peuvent être par exemple une inertie thermique élevée ou des capacités de refroidissement insuffisantes.



Légende

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

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: cristallisation débutée après atteinte de la température isotherme

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.

Les vitesses de refroidissement ne doivent pas dépasser 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](#)).

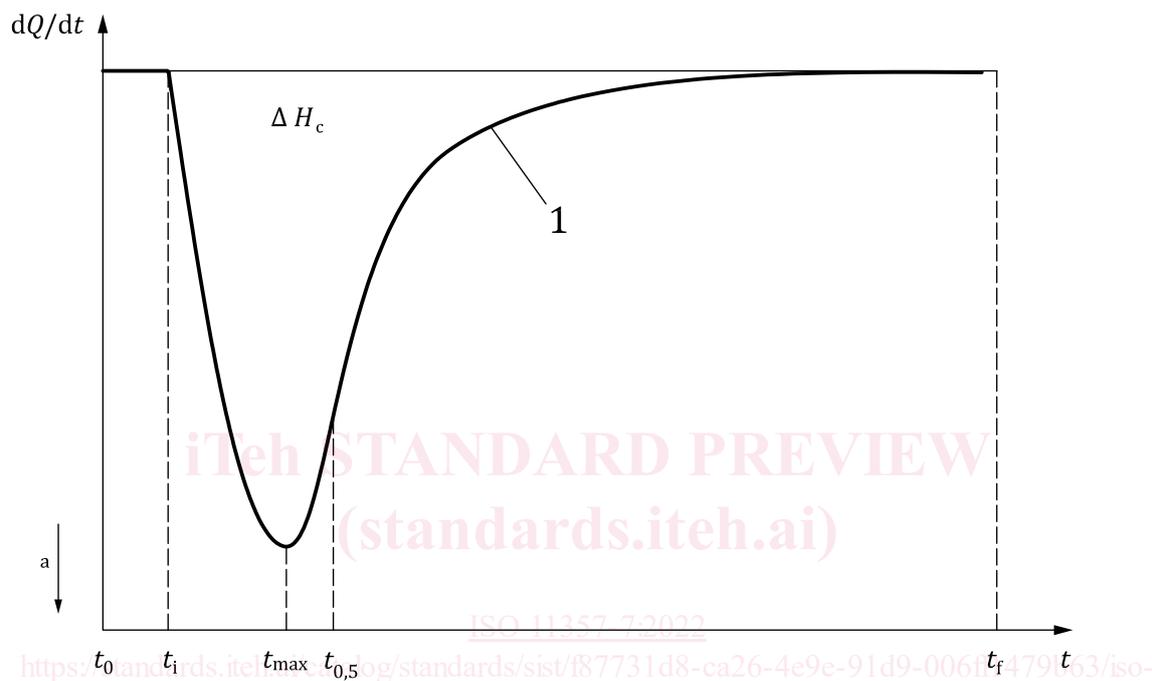
10.2 Méthode de détermination de la cinétique de cristallisation

10.2.1 Cristallisation isotherme

Pour chaque cycle à une température isotherme spécifique, déterminer la variation de α en fonction du temps (α_t) à l'aide de la [Formule \(1\)](#) et enregistrer les valeurs suivantes (voir [Figure 3](#) et [Figure 4](#)):

- le temps de début de l'étape isotherme ($t = 0$), t_0 ;
- le temps de cristallisation initiale, t_i ;

- le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale de cristallisation, t_{\max} (mesuré au sommet du pic de cristallisation);
- la cristallinité relative à t_{\max} , $a_{t_{\max}}$;
- le temps nécessaire pour atteindre une cristallinité relative de 0,5, $t_{0,5}$;
- l'enthalpie de cristallisation, ΔH_c ;
- le temps à la fin de l'isotherme, t_f ;



Légende

- 1 signal DSC
- dQ/dt flux thermique
- t temps
- a Sens exothermique.

Figure 3 — Signal DSC pendant l'étape isotherme